



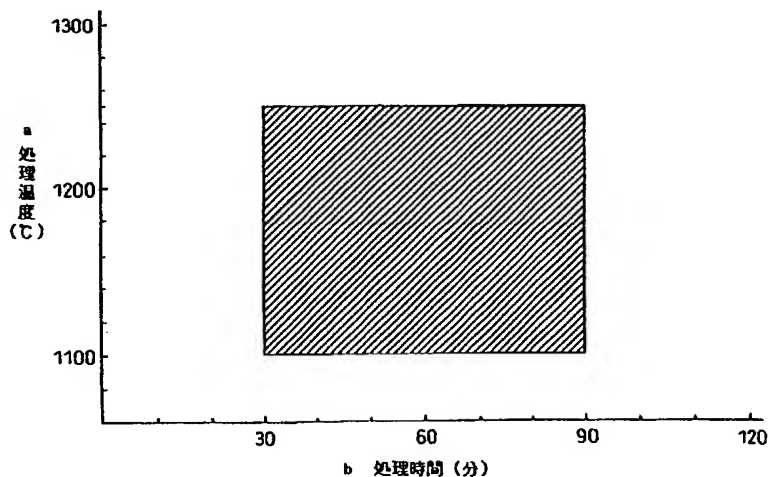
| | | | |
|--|--|---|--|
| (51) 国際特許分類6 B01J 35/04, B32B 3/12, B21D 47/00, B23K 20/14, 20/18, 101/20 | | A1 | (11) 国際公開番号 WO98/51410 |
| | | | (43) 国際公開日 1998年11月19日(19.11.98) |
| (21) 国際出願番号 PCT/JP97/02842 | | (22) 国際出願日 1997年8月15日(15.08.97) | |
| (30) 優先権データ 特願平9/119914 1997年5月9日(09.05.97) 特願平9/119915 1997年5月9日(09.05.97) 特願平9/120931 1997年5月12日(12.05.97) 特願平9/148223 1997年6月5日(05.06.97) | | JP JP JP JP | 岩見和俊(IWAMI, Kazutoshi)[JP/JP] 内海 徹(UTUMI, Tooru)[JP/JP] 太田仁史(OHTA, Hitoshi)[JP/JP] 〒100-71 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 新日本製鐵株式会社内 Tokyo, (JP) 山中幹雄(YAMANAKA, Mikio)[JP/JP] 〒299-12 千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内 Chiba, (JP) |
| (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 新日本製鐵株式会社(NIPPON STEEL CORPORATION)[JP/JP] 〒100-71 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 Tokyo, (JP) | | (74) 代理人 弁理士 石田 敬, 外(ISHIDA, Takashi et al.) 〒105 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo, (JP) | |
| (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 大谷忠幸(OOTANI, Tadayuki)[JP/JP] 今井篤比古(IMAI, Atuhiko)[JP/JP] 精谷雅幸(KASUYA, Masayuki)[JP/JP] 徳永良邦(TOKUNAGA, Yoshikuni)[JP/JP] 清水藤夫(SHIMIZU, Fujio)[JP/JP] 江上利弘(EGAMI, Toshihiro)[JP/JP] 野田多美夫(NODA, Tamio)[JP/JP] 〒476 愛知県東海市東海町5-3 新日本製鐵株式会社 名古屋製鐵所内 Aichi, (JP) | | (81) 指定国 KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). | |
| | | 添付公開書類 国際調査報告書 | |

(54)Title: EXHAUST GAS CLEANING CATALYST METAL HONEY COMB ELEMENT AND ITS MANUFACTURE

(54)発明の名称 排ガス浄化触媒用メタルハニカム体及びその製造方法

(57) Abstract

Improvement in the engine durability and in the solid phase diffusion connectability of the contact part of a metal flat foil and a metal corrugated film from which a catalyst converter metal honey comb applied to the exhaust gas cleaning is made, characterized in that at least one of the foils has a thickness less than 40 μm and an Al content after connection is not less than 3 %, and that the surface states in the width directions of both the metal films are formed in a required surface roughnesses or surface patterns, and that the width of the connection part of both the metal foils is not less than 5 times of the thickness of the metal foil. For effective practice of the above improvement, both the surface roughness and the regulation of thickness or either of them have to be selected. In order to improve the engine durability further, a non-connection part is provided in the honey comb element as described above and/or a shell is provided around the outside circumference of the honey comb element.



a ... Ordinate: treatment temperature (°C)

b ... Abscissa: treatment time (minutes)

(57)要約

本発明は排ガス浄化に使用される触媒コンバータ用メタルハニカム体を形成する金属平箔および金属波箔の接触部の固相拡散接合性およびエンジン耐久性を改善するため、両金属箔のうち少くとも一方の箔厚を40 μ m未満として、接合後のAl含有量を3%以上とすること、両金属箔の幅方向の表面状態を所定の表面粗さもしくは表面形状にすること、または両金属箔の接触部の幅を金属箔の厚さの5倍以上にすることのいずれか一つまたはこれらを組合わせること、および更にエンジン耐久性を向上するために以上からなるハニカム体の内部に非接合部を設けるかおよび、またはハニカム体外周にシェルを設けることを特徴とする。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

| | | | | | | | |
|----|--------------|----|-----------|----|----------------|----|------------|
| AL | アルバニア | FI | フィンランド | LR | リベリア | SK | スロヴァキア |
| AM | アルメニア | FR | フランス | LS | レソト | SL | シエラ・レオネ |
| AT | オーストリア | GA | ガボン | LT | リトアニア | SN | セネガル |
| AU | オーストラリア | GB | 英国 | LU | ルクセンブルグ | SZ | スワジランド |
| AZ | アゼルバイジャン | GD | グレナダ | LV | ラトヴィア | TD | チャード |
| BA | ボスニア・ヘルツェゴビナ | GE | グルジア | MC | モナコ | TG | トーゴ |
| BB | バルバドス | GH | ガーナ | MD | モルドヴァ | TJ | タジキスタン |
| BE | ベルギー | GM | ガンビア | MG | マダガスカル | TM | トルクメニスタン |
| BF | ブルキナ・ファソ | GN | ギニア | MK | マケドニア旧ユーゴスラヴィア | TR | トルコ |
| BG | ブルガリア | GW | ギニア・ビサウ | | 共和国 | TT | トリニダッド・トバゴ |
| BJ | ベナン | GR | ギリシャ | ML | マリ | UA | ウクライナ |
| BR | ブラジル | HR | クロアチア | MN | モンゴル | UG | ウガンダ |
| BY | ベラルーシ | HU | ハンガリー | MR | モーリタニア | US | 米国 |
| CA | カナダ | ID | インドネシア | MW | マラウイ | UZ | ウズベキスタン |
| CF | 中央アフリカ | IE | アイルランド | MX | メキシコ | VN | ヴェトナム |
| CG | コンゴ | IL | イスラエル | NE | ニジェール | YU | ユーゴスラビア |
| CH | スイス | IS | アイスランド | NL | オランダ | ZW | ジンバブエ |
| CI | コートジボアール | IT | イタリア | NO | ノルウェー | | |
| CM | カメルーン | JP | 日本 | NZ | ニュージーランド | | |
| CN | 中国 | KE | ケニア | PL | ポーランド | | |
| CU | キューバ | KG | キルギスタン | PT | ポルトガル | | |
| CY | キプロス | KP | 北朝鮮 | RO | ルーマニア | | |
| CZ | チェッコ | KR | 韓国 | RU | ロシア | | |
| DE | ドイツ | KZ | カザフスタン | SD | スーダン | | |
| DK | デンマーク | LC | セントルシア | SE | スウェーデン | | |
| EE | エストニア | LI | リヒテンシュタイン | SG | シンガポール | | |
| ES | スペイン | LK | スリ・ランカ | SI | スロヴェニア | | |

明 細 書

排ガス浄化触媒用メタルハニカム体及びその製造方法

技術分野

本発明は自動車エンジン等の内燃機関から排出される排ガスを浄化する触媒を担持するためのメタルハニカム体及びその製造方法に関するものである。

背景技術

近年、自動車用の触媒装置には排ガスの初期浄化能が優れていて、排気抵抗の小さいメタル担体を使用されることが多くなっている。

従来、この種のメタル担体としては、金属平箔と金属平箔を長さ方向に波型形状の塑性加工した金属波箔を重ね合わせて、これを例えば渦巻状に巻回して円筒形のハニカム体、若しくは平箔と波箔を平面的に交互に積層してハニカム体を構成し、このメタルハニカム体を金属外筒などのケーシングに組み込んだ上に相互に接合したものが知られており、上記メタルハニカム体に触媒を担持して自動車排ガス浄化装置として使用している。

例えば、第1図に示すように従来のメタル担体1は、耐熱性ステンレス銅箔からなるメタルハニカム体2を金属製の外筒3内に組み込んで製造されている。メタルハニカム体2は、主として第2図に示すように、厚さ50 μ m程度の帯状の平箔5と、該平箔5を波付け加工した帯状の波箔6とを重ね、巻取軸Sの回りに矢印Bの方向に巻回し、渦巻状にして製造される。帯状の波箔6には各波の稜線7が幅方向に形成されており、渦巻状に巻回された円柱状のメタルハ

ニカム体 2 は、円柱の軸方向に多数の通気孔 4 を有している。そして、この通気孔に触媒を担持させて触媒コンバータとしている。

触媒担体には、エンジンからの高温の排ガスによる激しい熱サイクルに耐え、かつエンジンからの激しい振動にも耐えるための優れた耐久性が要求される。そのため従来のメタル担体 1 は、メタルハニカム体 2 の平箔 5 と波箔 6 の接触部、およびメタルハニカム体 2 の外周と外筒 3 の内周とが接合されている。

一般に、メタルハニカム体を構成する金属箔はCr-Al-Feからなる高耐熱フェライト系ステンレス鋼が多く使用されており、これは箔中のAlが表面で選択酸化されて Al_2O_3 として形成されることによって耐酸化性が向上するからである。このため、金属箔中のAl量がメタル担体の耐久性に重要な影響を及ぼすことになる。

また、メタルハニカム体内部の接合は、Ni系の粉状ろう剤を金属平箔、金属波箔の接触部にバインダー等の有機物を介在させて固着し、真空炉内でろう付け処理を施すことによって行なわれている。この場合には金属箔中のAlはろう剤中のNiと極めて強固に結合する傾向があり、ろう付け部近傍にAlが偏析する。一方、その偏析箇所周辺のAlは逆に欠乏し、局所的に耐酸化性が劣化して、耐久性に問題が生じることがある。更に、製造コスト面からみても、ろう剤は大変高価であり、安価なメタル担体をユーザーに供給することを阻害している。

そこで、ろう剤を使用しないでメタル担体を製造する方法が提案されている。例えば、特開平 1-266978号公報には、処理温度1200℃（請求項では 850℃～1200℃）、真空度 10^{-6} Torr（請求項では 10^{-2} ～ 10^{-6} Torr）で金属平箔と金属波箔を固相拡散接合法で接合することによって、メタルハニカム体を製造する方法が開示されている。しかし、この方法ではエンジン耐久に必要とされる耐久性を確保

することができなかった。また、処理時間及び処理後のAl量が記載されていないので排ガス浄化能との関係も不明である。特開平5-168947号公報では、さらに高温(1400℃)で処理する方法が提案されているが、Al蒸発防止用治具を装置しているため、量産を考慮すると、この方法は生産性・コストの面で問題が残る。

一般に拡散接合に際しては、接合すべき材料同士をたがいに密着させ、加熱中も終直面圧が加わるように加圧装置あるいはウェイトが使用される。ところが、上記のような渦巻状に巻回されたメタルハニカム体2においては、外部から面圧を付与することができないので、巻回し時、第2図に示すように平箔5に対し矢印Aの方向にバックテンションをかけ、あるいは外筒3に挿入後、縮径することによって面圧を付与していた。

しかし、巻回し時のバックテンションではメタルハニカム体2の外周部に面圧がかかり難く、外筒3の縮径では中心部に面圧がかかり難い。そして両者を併用しても、メタルハニカム体2の中心部と外周部の中間部では面圧がかかり難かった。中間部に必要な面圧を付与するために、バックテンションを高めると、中心部の通気孔4が座屈し、縮径加工率を上げると、外周部の通気孔4が座屈するという問題があった。

この問題に対して本発明者らは、平箔5および波箔6の表面粗さを小さくすることで、メタルハニカム体2の中間部が座屈しない範囲のバックテンションおよび外筒縮径により、中心部から外周部まで良好に拡散接合されることを見出だし、平箔5および波箔6の表面粗さを、平均粗さ(Ra)で $0.001\mu\text{m}$ 以上 $0.2\mu\text{m}$ 以下とすることを特開平8-38912号公報により提案している。

上記公報に提案している技術において、平箔5および波箔6の表面粗さは、平均粗さRaで $0.001\mu\text{m}$ 以上 $0.2\mu\text{m}$ 以下と限定してい

るが、表面粗さの測定方向については言及していない。また平箔 5 と波箔 6 の長さ方向の接触幅を $30\mu\text{m}$ 以上としており、上記公報の実施例によると、平箔と波箔の接触幅が $20\mu\text{m}$ の場合 R_a が $0.1\mu\text{m}$ でも接合不良が生じている。

本発明者らの知見では、帯状の平箔 5 および波箔 6 の長さ方向（L 方向）に測定した表面粗さが上記範囲であっても、直角方向（C 方向）に測定した表面粗さが大きい場合は、拡散接合部の耐久性が不十分であった。

また、特開平 5 - 131144 号公報では、波箔 6 の各波の頂上部および谷部を箔厚さ以上の幅を有する平らな平行部とし、これを平箔 5 と重ねて渦巻状に巻回することで両箔を面状に接触させたのち拡散接合することにより、接合強度を向上させることを提案している。

上記特開平 8 - 38912 号公報に提案している技術は、平箔 5 および波箔 6 の表面粗さを小さくし、かつ接触幅を $30\mu\text{m}$ 以上としているが、接触幅の具体例は、実施例で示している $30\mu\text{m}$ と $200\mu\text{m}$ である。なおこの公報では表面粗さの測定方向については言及していない。本発明者らの知見では、帯状の平箔 5 および波箔 6 の長さ方向に測定した表面粗さが上記範囲であっても、直角方向（C 方向）に測定した表面粗さが大きい場合は、接触幅を $200\mu\text{m}$ としても拡散接合の耐久性が不十分であった。

また上記特開平 5 - 131144 号公報に提案している技術では、平箔 5 と波箔 6 の面接触を可能とするために波箔の各波に平行部を形成しているが、平行部の幅は箔厚さ以上としているだけで、具体的な寸法は示していない。

さらに、拡散接合の際の加熱については、従来 1250°C 以上の高温加熱が行われていたが、より低温で拡散接合することが望まれていた。

また、一般に、触媒担体を例えば自動車エンジンの排ガス系に搭載固定して使用するとき、エンジン稼働中は振動を受けるとともに排ガスおよび触媒反応により加熱される。そしてエンジン始動時や加速時には急速に加熱され、ブレーキ時や停車時には急速に冷却され、急熱－急冷の熱サイクルが走行時に繰返される。このような熱サイクルに伴って、メタル担体は膨張と収縮を繰返す。

メタル担体が急速加熱される際、排ガスの流速が大きいメタルハニカム体中央部が最も急速に加熱され、外気にさらされている外筒や、これに接しているメタルハニカム体外周部との温度差により、メタルハニカム体の外周部付近あるいはメタルハニカム体と外筒との接合部に、熱膨張差による応力が集中して、破断や座屈あるいは剝離などが生じるようになる。また急速冷却される際には、排ガス温度の低下に伴って急速に温度降下するメタルハニカム体中央部と、温度降下が遅れるメタルハニカム体外周部との間の温度差により、メタルハニカム体外周部付近に熱膨張差による応力が集中し、同様に破断、座屈、剝離などが生じるようになる。

その対策として、メタルハニカム体の平箔と波箔の接触部の一部のみを接合し、あるいは一部を残して接合することで、熱膨張差による応力集中を緩和させ、耐久性を高めることが提案されている。その手段として、例えば特開平 5 - 131144号公報には、頂上部および谷部に箔厚さ以上の幅の平行部を有する波箔の所定部位に接合防止剤を塗布し、平箔と重ねて巻回することにより両箔の所望の部位のみを強固に拡散接合する方法が開示されている。また特開平 7 - 328778号公報には、平箔の所定部位に拡散防止剤を付着させ、波箔と重ねて巻回することにより両箔の所定部位のみを拡散接合する方法が開示されている。

別の対策として、メタルハニカム体と外筒を部分的に接合するこ

とによる応力集中の緩和策が、特開平 8 - 229411号公報に開示されている。すなわち、メタルハニカム体と外筒との接合部を、メタルハニカム体の軸方向拡散接合強度の高い部位とし、その他部位は非接合部とすることで、メタルハニカム体の軸方向亀裂の発生および進展の防止を図っている。そして、さらに前記整合部と対向するメタルハニカム体に、最外周から複数周隔てて適周数の非接合部を設けることで、メタルハニカム体の径方向亀裂の促進防止を図っている。

上記特開平 5 - 131144号公報には、具体的には 2 種類の構造のメタル担体が開示されている。第 1 は、メタルハニカム体の外周部分の数巻きと上端面側の部分が拡散接合され、その他の下端面側中央部分が非接合部となっている。第 2 は、メタルハニカム体の外周部分の数巻きと、上端面側の部分および下端面側の部分が拡散接合され、その他の中央部分が非接合部となっている。

本発明者らが、上記特開平 5 - 131144号公報に開示されている 2 種類の構造のメタル担体をガソリンエンジンの排気系に搭載して、通常の急熱 - 急冷サイクルによる冷熱耐久試験を行った結果、優れた耐久性を有することを確認した。しかし、より過酷な条件、例えば 950℃以上の高温と 150℃の間の冷熱耐久試験では、耐久性が必ずしも満足できるものではなかった。

さらに上記特開平 8 - 229411号公報に具体的に開示されているメタル担体についても、このような過酷な条件での冷熱耐久試験では、耐久性が満足できるものではなかった。

また上記特開平 7 - 328778号公報の技術は、拡散防止剤を波箔に付着させるよりも、平箔に付着させる方が非接合部における接合を確実に防止できることを示しているが、非接合部をどの部位に形成するか具体的な構造については示されていない。

また、上記急熱－急冷の熱サイクルに伴って生じるメタルハニカム体内の膨張と収縮によるメタル担体の破断座屈、剝離などを防止する他の対策として、実開平 3－61113 号公報には、上記のようなメタルハニカム体を構成する平箔を延長し、ハニカム体の周囲に巻回して平箔の多重層を形成し、その先端部を外筒に溶着することで、上記のような熱サイクルによる伸縮を多重層で吸収させるとともに、外筒との接着強度を増大させ、メタルハニカム体最外周部あるいはその近傍の空隙や亀裂発生を防止することが提案されている。

また実開平 5－9638号公報には、平板と波板を交互に積層して形成される層部材を S 字状に折曲してなるメタル担体において、層部材を形成する少なくとも 1 枚の波板または平板を、他の波板または平板よりも長尺にし、その余長部を最外周に巻回すことで、外形形状精度を向上する技術が提案されている。

触媒コンバータは、触媒の活性化温度以上になってはじめて、排ガス中の有害ガスを無害化する反応に作用を発揮するので、エンジン始動時には早く昇温することが望まれている。このためには、エンジン近くに取り付けて高温の排ガスを導入し、より高温まで急速に加熱するのが有利である。しかし、高温急速加熱により上記のような熱膨張差による問題がより顕著になる。

上記実開平 3－61113 号公報および実開平 5－9638号公報に開示されている技術においては、メタルハニカム体に巻回される平箔または波箔の層は、平箔同士または波箔同士が接合されていない。このため、エンジン近くに取り付けた場合のように、より高温に、より急速に加熱されるような過酷な条件では、耐久性が必ずしも満足できるものではなかった。

発明の開示

したがって、本発明は先ず、箔厚を特定するとともに固相拡散接合の熱処理条件を規定し、ステンレス鋼箔、特にAl入高耐熱フェライト系ステンレス鋼箔の箔同士の接合を十分行わせて、排ガス浄化能、エンジン耐久性及び製造コストのいずれにおいても従来より有利なメタルハニカム体を提供することを目的とする。

また、本発明の他の目的は、メタルハニカム体の金属箔同士の固相拡散接合を有利に行うために、金属箔の表面状態を改善することにある。

また、本発明の他の目的は、メタルハニカム体の金属箔同士の固相拡散接合を強固に行うために、金属箔同士の接触部の形状を改良することにある。

更にまた、本発明の他の目的はメタルハニカム体が、排ガスによる急熱－急冷の熱サイクルの過酷な条件に耐えることができるメタル担体を提供することにある。

以下に上記目的を達成する手段を説明する。

本発明の第1の特徴は、Al入のフェライト系ステンレス鋼からなるハニカム体の平箔と波箔のうちの少なくとも一方の箔の厚さを40 μm 未満、好ましくは10～35 μm の範囲とし、かつ少なくとも箔同士の固相拡散接合された部分が3.0重量%以上のAlを含有しているハニカム体であり、また、かかるハニカム体を処理温度1100～1250℃、処理時間30～90分及び処理温度到達時の真空度を $3 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-5}$ Torrの条件で熱処理を施し、前記ハニカム体の平箔と波箔の接触部を固相拡散接合させてハニカム体を製造する方法にある。

すなわち、メタルハニカム体を上記の箔厚とし、これを上記の熱処理条件で熱処理することにより、箔表面の凹凸を埋める程度のミクロ的変形と、波箔の頂上部を平箔に沿って変形せしめる、マクロ的変形を生ぜしめて接触面積を飛躍的に増加させ、これにより固相

拡散接合性を大幅に向上せしめるのである。

さらに上記熱処理をメタルハニカム体に施してもメタルハニカム体がAlを3～10%含有する場合、箔厚10 μ mにおいて車走行中（エンジン耐久試験中）に消費されるAlの量、すなわち約3.0%を少くとも含有することが可能となり、耐久性を向上させることができる。

本発明の第2の特徴はメタルハニカム体において、Al入フェライト系ステンレス鋼からなる平箔と波箔の表面粗さが、ハニカム体の通気孔方向（箔の幅方向）の平均粗さ R_{ac} で0.001～0.3 μ mであり、及び／または前記箔の表面形状が、前記通気孔方向の長さ1インチあたりのピーク数PPIで100以上であって、かつ前記箔同士の接触部が拡散接合により接合されていることである。かゝる拡散接合を1100～1250℃の温度で行うことが好ましい。

かゝる箔の表面状態によって、前記接合部の拡散接合率を高めるとともに、拡散接合温度が1250℃以下と低いため両箔の耐熱性合金元素の蒸発を抑止することができる。また箔厚は特に限定しないが、特に40 μ m未満の厚さの箔の場合には熱処理時間の短縮、温度の低下が図れるとともに触媒活性化温度（300～350℃）に到達する時間が短くなるので初期浄化能が向上するという効果が得られる。

また、前記のメタルハニカム体を製造するには、表面粗さが幅方向の平均粗さ R_{ac} で0.001～0.3 μ mであり、及び／または幅方向の長さ1インチあたりのピーク数PPIで100以上である帯状の平箔を波付け加工して各波の稜線が幅方向となる帯状の波箔と前記平箔とを重ねて渦巻状に巻回わしてハニカム体とするもので、1100～1250℃の温度範囲で熱処理して箔同士の接触部分を拡散接合せしめるのである。

本発明の第3の特徴はメタルハニカム体において、Al入フェライト系ステンレス鋼からなる帯状の平箔と波箔の長さ方向の接触部の幅が前記平箔及び波箔の厚さの5倍以上であり、かつこの接触部が拡散接合されていることにあり、また前記平箔に単位平箔幅あたり、 $0.2\text{kgf/cm} \sim 1.5\text{kgf/cm}$ の通常より低いバックテンションが付加されることが好ましい。

かかる構成のメタルハニカム体にするにより、平箔と波箔の接触幅を特定幅以上に広くしたため、接触部の両箔間にAlなどの金属蒸気が充満し、酸素侵入が抑止され、接触界面で Al_2O_3 等の酸化物の生成が抑止されるので、面圧を特に高めなくても良好に拡散接合されるのである。

この場合の箔厚は本発明の「第2の特徴」の場合と同様、特に限定しない。

上記のメタルハニカム体を製造するには、前記帯状の波箔の各波の頂上部と谷部に箔厚の5倍以上の幅を有する平行部を形成し、この波箔と前記帯状の平箔とを重ねて平箔に単位平箔幅あたり $0.2 \sim 1.5\text{kgf/cm}$ のバックテンションを付加しつつ、渦巻状に巻回してハニカム体とするもので、このハニカム体を $1100 \sim 1250^\circ\text{C}$ の真空熱処理温度で、好ましくは平箔の箔幅方向の平均粗さ $R_{ac}(\mu\text{m})$ に応じて、

$$10^4 / (T + 273) \leq -0.43 \log R_{ac} + 6.43$$

の関係を満足する温度 T の範囲で行われる。

したがって、前述の「第2の特徴」の項で記載した表面粗さを有する箔を用いることにより一層の拡散接合効果を得ることができる。

本発明の第4の特徴は、Al入フェライト系ステンレス鋼の箔よりなるメタルハニカム体の中心軸から半径の $1/2$ 以上離れた外周よ

り内側の位置に、少なくとも1箇所、ガス出側となる一端を起点とし、この一端から前記メタルハニカム体の軸方向の全長の $9/20$ 以上 $9/10$ 以下の長さだけ離れた位置を終点として、或いはガス出側となる一端からこのメタルハニカム体の軸方向の全長の $1/10$ 未満の長さだけ離れた位置を起点とし、ガス出側となる一端からこのメタルハニカム体の軸方向全長の $9/20 \sim 9/10$ 以下の長さだけ離れた位置を終点として、前記メタルハニカム体の全周にわたって少なくとも1周分、平箔と波箔の接触部が接合されていない非接合部が形成され、前記メタルハニカム体のその他の部位は前記接触部が拡散接合により接合されていることにある。

また、前記メタルハニカム体と前記外筒の境界には、ガス入側となる一端から前記メタルハニカム体の軸方向全長の $1/3$ 以上離れた位置を起点として、ガス出側となる他端に向って前記メタルハニカム体の軸方向全長の $1/2$ 以下の長さの接合部が形成され、前記境界のその他の部位は非接合部であることが好ましい。

このような条件でメタルハニカム体内に非接合部が形成されると、非接合部からの中心軸側に存在する金属箔部分が排ガスによる急熱－急冷熱サイクルに応じてガス出側に伸縮して応力集中が緩和されるので、上記メタルハニカム体はかかる熱サイクルに対し優れた耐久性を有する。この場合の箔厚は本発明の「第2の特徴」の場合と同様、特に限定しない。

上記メタルハニカム体を製造するには上記の非接合部の位置に拡散防止剤を塗布して帯状金属箔を巻回し拡散接合処理を行う。この場合、上記帯状金属箔を巻回してメタルハニカム体を形成したのち、外筒に挿入し、上記位置にろう材を貼付し、その他の位置に拡散防止材を塗布したのち、拡散接合処理を行ってもよい。

したがって上述の「第1の特徴」～「第3の特徴」の各項に記載

したメタルハニカム体に上記非接合部を形成することによりより優れたメタル担体を提供することができる。

本発明の第5の特徴は、Al入フェライト系ステンレス鋼の箔より形成されたメタルハニカム体の外周に、平箔または波箔を2周以上巻付けてシェルを形成し、このシェルを形成する平箔同士または波箔同士を接合してメタルハニカム体とするところにある。

上記のように形成されたメタルハニカム体を外筒内に挿入し、箔同士及び箔外周面と外筒内周面を接合してメタル担体を製造し、このメタル担体に触媒を担持せしめて触媒コンバーターとして使用したとき、排ガスによる急熱－急冷の熱サイクルに応じてメタルハニカム体と外筒との間に温度差が生じ、この温度差によって発生した応力が両者の境界付近に集中する。しかし、上記の一体となった強固なシェルによって上記境界付近のメタルハニカム体の損傷を防ぐことができる。したがって、かかるメタル担体はメタル担体の軸方向のずれに対する耐久性が向上する。

したがって、上記「第4の特徴」の項で記述した非接合部を内部に有するメタルハニカム体の周囲を上記シェルで強固に保護することにより、メタルハニカム体に生ずる応力集中を大幅に緩和することができるので、ハニカム体の軸方向のずれに対しより優れた耐久性を有することができる。この場合の箔厚は本発明の「第2の特徴」の場合と同様、特に限定しない。

上記メタル担体を製造するには、前記メタルハニカム体の外周に、このメタルハニカム体を形成する平箔または波箔のいずれかの帯体をそのまゝ1周以上更に巻付けてシェルを形成し、このメタルハニカム体を外筒に組込んだ後、接合処理を行い、前記メタルハニカムを構成する金属箔同士及びシェルを構成する金属箔同士を拡散接合し、またシェルの外周と外筒との間をろう材接合する。

前記拡散接合は1100～1250℃の温度範囲で真空熱処理を行うが、好ましくはメタルハニカム体の箔厚（ $t \mu\text{m}$ ）に応じて下記式の範囲の温度（ $T^\circ\text{C}$ ）で真空熱処理を行う。なお、メタルハニカム体の箔厚は $40 \mu\text{m}$ 未満が好ましく、別途箔帯を巻付けてシェルを形成する場合は $50 \sim 100 \mu\text{m}$ の箔を用いてもよい。

$$1100 \leq T \leq 1.7t + 1165$$

図面の簡単な説明

第1図は従来のメタル担体の全体を示す斜視図である。

第2図は第1図のメタル担体を構成するメタルハニカム体の製造例を示す斜視図である。

第3図は $50 \mu\text{m}$ 箔厚で金属箔中のAlが4%以上残存する真空処理条件（真空度 $1 \times 10^{-4} \text{Torr}$ ）を示す図である。

第4図は $40 \mu\text{m}$ 未満箔厚で金属箔中のAlが4%以上残存する真空処理条件（真空度 $1 \times 10^{-4} \text{Torr}$ ）を示す図である。

第5図は $35 \mu\text{m}$ 未満箔厚で金属箔中のAlが4%以上残存する真空処理条件（真空度 $1 \times 10^{-4} \text{Torr}$ ）を示す図である。

第6図は $50 \mu\text{m}$ 箔厚で固相拡散接合する条件を求めた結果を示す図である。

第7図は波箔、平箔のいずれかが厚み $40 \mu\text{m}$ 未満の箔厚で固相拡散接合する条件を求めた結果を示す図である。

第8図は波箔、平箔の共に $35 \mu\text{m}$ 以下の箔厚で固相拡散接合する条件を求めた結果を示す図である。

第9図は波箔、平箔のいずれかが厚み $40 \mu\text{m}$ 未満の箔厚で金属箔中のAlが4%以上残存し、かつ、固相拡散接合する条件を求めた結果を示す図である。

第10図は波箔、平箔の共に $35 \mu\text{m}$ 未満の箔厚で金属箔中のAlが4

%以上残存し、かつ、固相拡散接合する条件を求めた結果を示す図である。

第11図 (a) ~ (c) はハニカム体を構成する平箔と波箔の接合状態の種々の例を示す拡大説明図であり、(a) と (b) は箔厚差を強調して示している。

第12図 (a) は真空熱処理前の金属箔の表面粗度を示し、同図 (b) は真空熱処理後の金属箔の表面粗度を示す。

第13図は表面拡散に係る熱処理温度と箔の厚さとの関係を示す図である。

第14図は本発明の一実施例におけるメタルハニカム体の部分拡大斜視図である。

第15図 (a)(b) は本発明における平箔と波箔の接合部を示す概念図であり、(a) は接合前の状態、(b) は接合後の状態を示す。

第16図は本発明における表面粗さ R_{ac} の限定理由を説明するためのグラフである。

第17図は本発明例における平箔および波箔の粗さを示す説明図である。

第18図は本発明例の他の実施例における平箔および波箔の粗さを示す説明図である。

第19図は従来例における平箔および波箔の粗さを示す説明図である。

第20図は本発明における表面粗さ PPI の限定理由を説明するためのグラフである。

第21図は本発明の他の実施例におけるメタルハニカム体の平箔と波箔の接合部の例を示す正面図である。

第22 (a) 図は本発明例における波箔の形状例 (台形状カーブ)

を示す側面図である。

第22(b)図は従来例における波箔の形状(サインカーブ)を示す側面図である。

第23図は本発明における拡散接合の好ましい条件を示す平均粗さと真空熱処理温度との関係図である。

第24図は本発明の対象材における冷押試験の結果を表わす図である。

第25図は本発明の他の実施例におけるメタル担体の断面図である。

第26図は第25図の他の実施例のメタル担体の使用時における変形の状態を示す断面図である。

第27図は本発明のメタル担体の他の実施例を示す断面図である。

第28図は本発明のメタル担体の他の実施例を示す断面図である。

第29図は本発明のメタル単体の他の実施例の使用時における変形の状態を示す断面図である。

第30図は本発明のメタル担体の他の実施例を示す断面図である。

第31図は本発明のメタル担体の他の実施例を示す断面図である。

第32図は第25図で示すメタル担体のハニカム体を製造する方法を示す斜視図である。

第33図は本発明のメタル担体を製造する他の実施例を示す斜視図である。

第34図は本発明のメタル担体の他の実施例を示す断面図である。

第35図は本発明のメタル担体の他の実施例を示す断面図である。

第36図は本発明のメタル担体の他の実施例を示す断面図である。

第37図は本発明のメタル担体の他の実施例を示す断面図である。

第38図は本発明のメタル担体の他の実施例を示す断面図である。

第39図は第36図のメタル担体のハニカム体を製造する方法を示す

斜視図である。

第40図は第39図で製造したハニカム体を外筒に挿入してメタル担体を製造する方法を示す斜視図である。

第41図は本発明メタル担体における真空熱処理温度と箔厚との関係を説明するためのグラフである。

第42図はメタル担体の押し試験機の概要図である。

第43図 (a)(b) は第42図の押し試験により得られたメタル担体のハニカム体押し出し形状の模式図で、(a) が脱落のない場合、(b) が脱落が生じた場合を示す。

第44図は従来のメタル担体の一実施例を示す断面図である。

第45図は本発明のシェルを設けたメタル担体の実施例を示す断面図である。

第46図は本発明のシェルを設けたメタル担体の他の実施例を示す断面図である。

第47図は比較例としてシェルを設けないメタル担体の実施例を示す断面図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明で用いる拡散接合は主として二つの面の接触面で表面エネルギーを減じる方向に原子が拡散することによって接合が得られるもので、一般に、接合条件因子として考えられるものは、表面処理、金属表面の粗度、処理温度、処理時間、接合面の圧力などのほか、材料の機械的、冶金的因子も重要である。従来の発明では主に処理温度と処理時間に重きをおいた技術であるため、Alの金属蒸発は免れられなかった。

これに対し本願の第1の発明（以下本発明という）においては、特に、材料の機械的因子に注目したものである。通常、メタル担体

を構成するメタルハニカム体の金属箔の厚みは $40\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ であり、平箔と波箔を重ねて巻回するとき、金属平箔に張力を付加して巻くのが一般的であった。従って、このような厚みの金属箔を巻回して拡散接合する場合、箔厚起因の剛性によって波箔と平箔の接触部におけるなじみが不良となり、拡散接合処理時に金属箔のクリープ現象、原子の相互拡散が発生しにくい状況となり、良好な固相拡散現象が生じ難い、という不都合がある。

本発明においては、金属平箔と金属波箔の少なくとも一方を厚み $40\mu\text{m}$ 未満の金属箔を使用しハニカム体を固相拡散接合法で製造することとした。厚み $40\mu\text{m}$ 未満の金属箔をある一定の張力で巻回したとき、波箔の頂上部が平箔につぶされて変形し、また、波箔にそって平箔が変形することにより、平箔と波箔が接触している部分の面積がマクロ的に広くなり、相互拡散現象を促進する。

さらに、 $35\mu\text{m}$ 以下の金属箔を 1100°C 以上の高温に保持した時、母体体積の減少により、両箔の接触部分において表面粗さがもたらす表面エネルギーの高さが相対的に大きくなり、この表面エネルギーが原子の拡散を生じる駆動力となって表面の凹凸を埋める程度のミクロ的な変形が生じ、接触面積が飛躍的に増加すると推定される。

上述のマクロ的な変形とミクロ的な変形により、厚み $40\mu\text{m}$ 以下の金属箔では固相拡散接合性が大幅に向上することが認められた。

箔厚が $35\mu\text{m}$ を超して $40\mu\text{m}$ に近づくと、表面の凹凸を埋める程度のミクロ的な変形が減少し処理時間が長くなるが、平箔、波箔の両方の箔厚が $35\mu\text{m}$ 以下になると、ミクロ的な変形が増大し、接触部のなじみが大幅に改善され、処理時間が短くなる。また、箔厚が $10\mu\text{m}$ 未満では巻回す時の箔の剛性が維持できずハニカム体製造に支障を来す問題と、箔自体の製造時の困難性の問題とにより、箔厚

の下限は $10\mu\text{m}$ が実用的である。従って、本発明では平箔と波箔の厚みは $10\mu\text{m}\sim 35\mu\text{m}$ の範囲とすることがもっとも好ましい。

さらに、本発明のメタルハニカム体の金属箔中のAl量を3.0%以上残存していることを特徴とした。本発明者らは、5%Al-20%Cr-Feの高耐熱フェライト系ステンレス鋼箔（箔厚さが $10\mu\text{m}$ ）で製造したメタル担体を実車に搭載し、約10万km走行試験を行った。その結果によると試験開始前は金属箔中のAl量が4.95%であったが、試験終了後は0.96%であった。すなわち、耐久試験中に約4.0%のAlが消費されていることがわかった。金属箔の有するAlの絶対量は箔の厚さによって変化するが、エンジン耐久試験中に消費するAlの量は同じである。従って、箔厚が薄ければ薄いほど耐久寿命は短くなる。さらに、担体の搭載位置はエンジン始動時の浄化能を向上させるためにエンジンに出来る限り近付ける傾向があるため、担体の使用環境は厳しくなっている。酸化に対する耐久性は金属箔の厚さに影響されるが、実用的でかつ最も薄い $10\mu\text{m}$ の箔のAlの消費量を基準とした。上記の理由により、本発明担体の金属箔中のAl量を3.0%以上残存していることを条件とした。

また、本発明では真空処理条件を、処理温度 $1100^{\circ}\text{C}\sim 1250^{\circ}\text{C}$ で処理時間が30分以上90分以下で処理温度到達時の真空度が $3\times 10^{-4}\text{Torr}\sim 5\times 10^{-5}\text{Torr}$ であることを規定している。この下限の値は固相拡散接合をさせるための条件である。この値の上限はAl量を3.0%以上残存させるための条件である。

以下本発明をさらに具体的に説明する。

本発明のメタル担体1は、第1図に示すように、メタルハニカム体2が金属製の外筒3内に組込まれている。メタルハニカム体2は、第2図に示すように、耐熱性ステンレス鋼からなる帯状の平箔5と、この平箔5を波付け加工した帯状の波箔6とを重ねて巻回し、

渦巻状にして製造される。帯状の波箔6には各波の稜線7が幅方向に形成されており、渦巻状に巻回された円柱状のメタルハニカム体2は、円柱の軸方向に多数の通気孔4を有している。

メタルハニカム体2用の材料としては、耐熱性合金元素としてAl 3～10%、Cr15～25%等を含むフェライト系ステンレス鋼、例えば20%Cr-5%Al-Fe鋼が採用される。また外筒3用の材料としては、メタルハニカム体2ほどの耐熱性は要求されないので、Al等の耐熱性合金元素を含まないステンレス鋼を採用してもよい。

このようなメタルハニカム体を形成する金属平箔と金属波箔を固相拡散接合する場合に、金属箔中のAlが顕著に減少しない真空処理条件を選択することが必要とされる。前記の20%Cr-5%Al-Feの高耐熱フェライト系ステンレス鋼からなる箔（厚み50 μ m程度）で製造したメタル担体の場合、平箔及び波箔を拡散接合する際、従来はその真空処理条件として比較的高温・長時間で低真空度の条件が必要とされていた。例えば、1300℃の温度で 1×10^{-6} Torrの真空度で90分という条件が代表的なものとされる。しかし、このような条件では金属箔中のAlが顕著に減少（金属蒸発）してしまい、メタル担体の耐久性にとって好ましくない。

そこで本発明者らはAlが3%以上残存する条件を求めた。この結果を以下に示す。50 μ m箔の場合を第3図、36 μ m～39 μ m箔の場合を第4図、10 μ m～35 μ m箔の場合を第5図に示す。第3図によると、処理温度が1250℃以上、かつ、処理時間が90分以上で処理を実施すると（図中の×印を付した条件）、Alが1%以上蒸散することが確認された。つづいて、50 μ m以上の箔が固相拡散接合する条件を求めた。この結果を第6図に示す。これによると、処理温度及び処理時間が1290℃以上かつ90分以上必要であることが明らかになった。第3図のデータとあわせて考察すると、50 μ mの箔は金属箔

中に 3 % 以上 Al が残存する真空処理条件では固相拡散接合が不可能である。なお、第 3 図～第 5 図において、○印は Al が 3 % 以上残存する場合、×印は Al が 3 % 以上残存しない場合であり、実線はその境界を示す。

同様に波箔、平箔のいずれかが厚み $40\mu\text{m}$ 未満の箔の場合について、固相拡散接合する条件を求めた。この結果を第 7 図に示す。これと第 4 図とを合わせて考察し、波箔、平箔のいずれかが $40\mu\text{m}$ 未満の箔厚で金属箔中の Al が 3 % 以上残存し、かつ、固相拡散接合する条件を第 9 図に示す。この結果によると、波箔、平箔の少なくともいずれかが厚み $40\mu\text{m}$ 未満の箔の場合は、処理温度が $1220\sim 1250^{\circ}\text{C}$ 、かつ、処理時間が 60 分から 90 分の範囲で適正な条件が得られた。

さらに、波箔、平箔の両方とも厚み $35\mu\text{m}$ 未満の箔の場合について、固相拡散接合する条件を求めた。この結果を第 8 図に示す。これと第 5 図を合わせて考察し、波箔、平箔の両方が $35\mu\text{m}$ 未満の箔厚で金属箔中の Al が 3 % 以上残存し、かつ、固相拡散接合する条件を第 10 図に示す。この結果によると、波箔、平箔の両方とも厚み $35\mu\text{m}$ 未満の箔の場合は、処理温度が $1100^{\circ}\text{C}\sim 1250^{\circ}\text{C}$ 、かつ、処理時間が 30 分から 90 分の範囲で適正な条件が得られた。

次に、本発明において厚み $40\mu\text{m}$ 未満の金属箔を使用する理由について説明する。

本発明において、厚み $40\mu\text{m}$ 未満の金属箔を用いるのは、金属平箔及び金属波箔のいずれか一方で十分であるが、平箔と波箔の両方共に厚み $40\mu\text{m}$ 未満、特に、厚み $35\mu\text{m}$ 未満の金属箔を使用することがさらに好ましい。例えば、第 11 (a) 図に示すように厚み $40\mu\text{m}$ 未満の金属波箔 6 と従前と同じ厚み $40\mu\text{m}$ 以上の金属平箔 5 とを一定の張力下で巻回してハニカム体を形成するとき、剛性のある平

箔 5 によって波箔 6 の頂上部がつぶされて変形し、両箔の接触面積が広がり、その結果両箔の密着性が良くなる。反対に第11図 (b) に示すように厚み $40\mu\text{m}$ 未満の金属平箔 5 と厚み $40\mu\text{m}$ 以上の金属波箔 6 を用いたときには、剛性のある波箔の頂上部にそって平箔が変形し、同様に両箔の密着性が向上する。

更に、第11図 (c) に示すように両箔がいずれも厚み $35\mu\text{m}$ 未満で 1100°C 以上の高温に保持したとき、母体体積の減少により、両箔の接触部分において表面粗さがもたらす表面エネルギーの高さが相対的に大きくなり、この表面エネルギーが原子の拡散を生じる駆動力となって表面の凹凸を埋める程度のミクロ的な変形が生じ、接触面積が飛躍的に増加すると推定される。

この推定を確認するため、表面粗さ R_a に関する実験を以下のように実施した。

第12図 (a) に示すように熱処理前の箔表面には圧延ロールの研磨疵を転写して鋭いすじ状の疵が金属箔表面に存在するが、真空熱処理によって第12図 (b) に示す通り R_a が低下した。この R_a が $0.1\mu\text{m}$ 以下になるときの温度を求めた。なお、表面粗さの測定は触診式粗度計、走査距離は 3mm とした。

5%Al-20%Cr-Feでの箔の表面粗さ $R_a = 0.1\mu\text{m}$ がメタル担体用素材で箔厚さが $10\mu\text{m} \sim 60\mu\text{m}$ の金属箔を温度 1200°C から 1300°C で真空度 $1 \times 10^{-5}\text{Torr}$ の条件で熱処理を実施した。熱処理後に箔表面のロール疵が表面拡散により消失する温度を求めた。これらの結果を第13図に示す。第13図より、箔厚さが $35\mu\text{m}$ 未満の時に表面拡散が低温側で顕著、すなわちミクロ的な変形となり、拡散接合性を向上させることが確認された。なお、この効果は 1100°C 迄の低温領域においても同様であった。

上述のマクロ的な変形により、 $40\mu\text{m}$ 未満の金属箔では固相拡散

接合性が大幅に向上することが認められた。更に箔厚が $35\mu\text{m}$ 以下になると、ミクロ的な変形が増大し、接触部のなじみが大幅に改善され、処理時間等が短くなる。

また、箔厚が $10\mu\text{m}$ 未満では巻回す時の箔の剛性が維持できず、ハニカム体製造に支障を来す問題と、箔自体の製造時の困難性の問題により実用的でないことから、金属箔の厚みの下限を $10\mu\text{m}$ とした。従って、本発明では平箔と波箔の厚みは $10\mu\text{m}\sim 35\mu\text{m}$ の範囲とすることが最も好ましい。

次に、メタルハニカム体を構成する平箔と波箔の拡散固相接合性を向上せしめる他の手段を本願の第2発明として説明する。

本願の第2発明（以下本発明という）は金属箔の表面状態に関する発明であって、その一つは、特に $40\mu\text{m}$ 未満の箔厚を有する場合に更に排ガス浄化能が向上するフェライト系ステンレス鋼からなる金属箔の表面粗さに係る発明である。

前述のように、メタルハニカム体は第2図で示す如く、平箔5と波箔6を巻き込むことによって構成されるが、例えば $50\mu\text{m}$ 程度の厚さの帯状の平箔5が冷間圧延により製造され、かゝる平箔5を波形に加工して帯状の波箔6を製造している。

したがって、メタルハニカム体2においては、第14図の拡大図に示すように、平箔5と波箔6で構成する通気孔4の方向は圧延方向に対して直交する方向、つまり両金属箔の幅方向（C方向）となる。

本発明者らは、通気孔4の方向の平均粗さ R_{ac} が金属箔同士を拡散接合するために極めて重要な役割を有していることを確認したのである。

すなわち、平均粗さ R_{ac} は圧延方向に見られる筋に対して直交する方向に測定した平均粗さと定義される。

メタルハニカム体 2 の平箔 5 と波箔 6 の接合部を、通気孔 4 に直交する方向から、すなわち第 14 図の白矢印の方向から見たときのミクロ的な概念図を示すと、第 15 図 (a) のように、接合前には平箔 5 及び波箔 6 の粗さ曲線で囲まれる空間がある。この空間に起因して、接合後に第 15 図 (b) のようにボイド 8 が生じる。

このボイド 8 を減少させ、あるいは小さくすることで接合強度を増すことができる。すなわち第 15 図 (b) において、接触部の金属箔幅方向全長 L に対する接合部分 a の合計長さ $\sum a_i$ の割合（これを拡散接合率という）を高くすることで接合強度を増すことができる。

ここで、拡散接合率 $= \sum a_i / L$ は、接合部について通気孔 4 の方向の切断面を顕微鏡観察して求めることができる。

本発明のメタル担体は、C 方向の平均粗さ R_{ac} を $0.001 \mu m$ 以上 $0.3 \mu m$ 以下とすることで、第 15 図 (a) の粗さ曲線で囲まれる空間の高さを低くし、平箔 5 と波箔 6 の接触部における拡散接合性を向上させ、接合後のボイド 8 を減少させて拡散接合率を高めたものである。したがって、本発明のメタル担体を触媒コンバータとして使用したときの耐久性が優れている。

R_{ac} を各種変化させて試作したメタルハニカム体の平箔 5 と波箔 6 の接合部について、上記切断面を顕微鏡観察した。拡散接合は、真空度 10^{-4} Torr, 1250°C 90 分保持の条件で行った。その結果、第 16 図に示すように R_{ac} を $0.3 \mu m$ 以下とすることで拡散接合率を 0.3 以上にすることができる。そして、拡散接合率が 0.3 以上であれば、自動車エンジン等に搭載したときの耐久性に問題がないことを確認している。また、 R_{ac} を $0.001 \mu m$ 未満とすることは、工業的には製造負荷が著しく増大する。したがって、上記のように限定した。

なお第16図の●印は帯状の平箔5及び波箔6の長さ方向（L方向）の平均粗さであり、約 $0.2\mu\text{m}$ 以下で拡散接合率との相関は認められない。第16図において $R_{ac}=0.03\mu\text{m}$, $0.30\mu\text{m}$, $0.41\mu\text{m}$ の箔の表面粗さ曲線を第17図、第18図、第19図に示す。

箔の表面粗さは、JIS B 0601-1994 で規定される算術平均粗さ（Ra）について、JIS B 0651-1976 で規定される触針式粗さ測定器により、JIS に準拠して測定したが、特に箔の変形の影響を排除して精確な測定を行うために、供試材料と定盤の密着に留意した。触針は、先端の曲率半径が $1\mu\text{m}$ のものを使用し、カットオフ値 0.8mm 、触針の走査速度 $0.3\text{mm}/\text{秒}$ 、標点距離 4mm で測定した。

本発明のメタル担体は、上記のように拡散接合性が優れているため、拡散接合処理時の加熱において、加熱温度を 1250°C 以下に低下させ、あるいは加熱時間を短縮させることができるので、箔材にAl等が含有されている場合に、これらの耐熱性合金元素の蒸発が抑止される。したがって触媒コンバータとしての使用時の耐久性が優れている。

次に金属箔の表面状態に関する他の発明について説明する。

この発明は平箔5および波箔6の表面形状が、通気孔4の方向の長さ1インチあたりのピーク数PPIで100以上であり、かつ平箔5と波箔6の接触部が拡散接合により接合されていることを特徴とする。

上記PPIのような単位長さあたりのピーク数は、表面粗さとしてJISに規定されていないので、本発明ではこれを表面形状という。測定は触針式粗さ測定器により行うことができ、上記 R_{ac} と同様の条件で測定した。

この発明のメタル担体は、C方向のPPIを100以上とすることで、第15図（a）の粗さ曲線で囲まれる空間のピッチを狭くし、平箔

5 と波箔 6 の接触部における拡散接合性を向上させ、接合後のボイド 9 を減少させて拡散接合率を高めたものである。したがって前述の表面粗さの発明と同様、触媒コンバータとして使用したときの耐久性が優れている。

PPI を各種変化させて試作したメタルハニカム体の平箔 5 と波箔 6 の接合部について、上記切断面を顕微鏡観察した。拡散接合は、真空度 10^{-4} Torr, 1250°C 90 分保持の条件で行った。その結果、第 20 図に示すように PPI を 100 以上とすることで拡散接合率を 0.3 以上にすることができる。そなお PPI の上限は特に定めないが、工業的に製造負荷を著しく増大させることなく可能な範囲はおよそ 2000 以下の範囲である。

この発明のメタル担体も、上記のように拡散接合性が優れているため、拡散接合処理時の加熱において Al 等の耐熱性合金元素の蒸発が抑止され、したがって耐久性が優れている。

したがって、金属箔の表面状態の発明において、平箔 5 および波箔 6 の表面粗さが、通気孔 4 の方向の平均粗さ R_{ac} で $0.001\mu\text{m}$ 以上 $0.3\mu\text{m}$ 以下であり、かつ平箔 5 および波箔 6 の表面形状が、通気孔 4 の方向の長さ 1 インチあたりのピーク数 PPI で 100 以上であることが好ましい。このような条件では拡散接合性がより向上し、拡散接合率がより高まるとともに、耐熱性合金元素の蒸発がより抑止され、耐久性の優れたメタル担体となる。

上記表面粗さの平箔 5 を得るには、冷間圧延において、ロール長さ方向の平均粗さの小さいワークロールを使用する。ワークロールは圧延により摩耗して表面粗さが小さくなるので、長さ方向の平均粗さを必ずしも $0.3\mu\text{m}$ 以下とする必要はなく、少なくとも最終パス圧延前の状態で $0.3\mu\text{m}$ 以下であればよい。そのため、仕上げ圧延のパス回数や圧下率などに応じてワークロールの管理を行うこと

で、上記のような平箔 5 を得ることができる。

また、上記表面形状の平箔 5 を得るには、冷間圧延において、ロール長さ方向の PPI の小さいワークロールを使用する。前述と同様、ワークロールは圧延により摩耗するので、長さ方向の PPI を必ずしも 100 以上とする必要はなく、少なくとも最終パス圧延前の状態で 100 以上あればよい。そのため、仕上げ圧延のパス回数や圧下率などに応じてワークロールの管理を行うことで、上記のような平箔 5 を得ることができる。

以上説明したような表面状態を有する平箔および波箔を重ねて渦巻状に巻回してハニカム体を形成し、このハニカム体を外筒に挿入し、真空中（真空度 $3 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-5}$ Torr）または非酸化性雰囲気中で $1100 \sim 1250^\circ\text{C}$ の温度範囲、30 分～90 分の保持時間で加熱して拡散接合処理を施す。

本発明により両箔の接合部の拡散接合率が高められ、耐熱性合金元素の蒸発が抑止されているので、触媒コンバータとして使用するとき、その耐久性が著るしく向上されている。

次に上記平箔と波箔の固相拡散接合性を向上させる、他の手段を、更に本願の第 3 発明として説明する。

本願の第 3 発明（以下本発明と云う）は前記平箔と波箔の接触部の幅を規定したもので、これにより平箔に単位平箔幅あたり $0.2 \sim 1.5 \text{ kgf/cm}$ の通常より小さいバックテンションを付加しつつ巻回してハニカム体を形成しても、十分な接合強度を付与することができる。

すなわち、本発明のメタルハニカム体は第 21 図に示すように、平箔 5 と波箔 6 の長さ方向の接触部 9 の接触幅 W を平箔 5 と波箔 6 の厚さ t の 5 倍以上とし、かつ前記接触部 9 を拡散接合せしめて構成されている。

本発明のメタル担体において、接触幅 W を箔厚さ t の5倍以上とするには、波箔6に、たとえば第22図(a)に示すような台形状の波を形成せしめるもので、波の頂上部および谷部に箔厚さ t の5倍以上の幅の平行部10を形成したものを採用すればよい。第21図のように接触幅 W を箔厚さ t の5倍以上とすることで、接触部9は面圧を特に高めなくても良好に拡散接合される。

以下その理由について考察する。拡散接合は真空炉内で加熱することにより行われるが、通常採用される 10^{-4} Torr程度の真空度では、残留酸素により平箔5および波箔6が酸化される。本発明者らは、耐熱性合金元素としてAlを含有するフェライト系ステンレス鋼からなる箔を、約 2×10^{-4} Torrの真空度にて1250℃に加熱したところ、箔表面に Al_2O_3 の生成を確認している。この現象は、上記加熱雰囲気中に酸素が存在し、かつ真空加熱中に箔からAlなどの金属蒸気が発生して酸化されたことを示している。

従来のように平箔5と波箔6の接触幅 W が狭いと、接触部9に酸素が侵入して接触界面に Al_2O_3 が生成し、これが障壁となって拡散接合され難くなると考えられる。ところが、接触幅 W を箔厚さ t の5倍以上に広げることにより、接触部9の両箔間にAlなどの金属蒸気が充満し、酸素侵入が抑止され、接触界面での Al_2O_3 生成が抑止されるので、面圧を特に高めなくても良好に拡散接合されることが考えられる。したがって、本発明メタル担体は、平箔5と波箔6の接触部9の幅 W を箔厚さ t の5倍以上50倍以下とした。

このように本発明メタル担体は、平箔5と波箔6の接触部9において面圧を特に高める必要がないので、第2図のように帯状の平箔5と帯状の波箔6を重ねて巻回するとき、平箔5に対しA方向に付与するバックテンションを、従来より低くすることができる。このため巻回時にメタルハニカム体2の通気孔4が座屈するおそれが解

消される。このようなメタルハニカム体 2 を外筒 3 に装入したのちは、面圧を付与するための縮径は不要である。

そして本発明のメタル担体は、上記のように平箔 5 と波箔 6 の接触部 9 の拡散接合性がよく、接合部の拡散接合率が高い。すなわち 0.3 以上の拡散接合率が得られている。

本発明によれば、拡散接合時の加熱を 1100～1250℃の温度範囲で行うことができるが、さらに拡散接合を、平箔 5 の箔幅方向の平均粗さ $Rac(\mu m)$ に応じて、真空熱処理温度 $T(^{\circ}C)$ を、

$$10^4 / (T + 273) \leq -0.43 \log Rac + 6.43 \quad (1)$$

の関係式を満足する範囲にして行うことが好ましい。 Rac は平箔 5 の箔幅方向、すなわち第 2 図に示す C 方向に測定した平均粗さである。

帯状の平箔 5 は厚さが 40 μm 未満になると排ガス浄化能が特に向上するが、それ以上の厚さでもよく、例えば 50 μm 程度であり、冷間圧延により製造されるので、前述のようにその表面には、通常、圧延方向に筋が見られる。この筋に直交する方向、すなわち第 2 図に示す C 方向の表面粗さの異なる試料について、真空熱処理温度 T の変化させ、拡散接合の良否を判定した結果、第 23 図に示すように、上記 (1) 式を満足する範囲が良好であった。

良否の判定は冷押試験により行い、第 23 図の ○ は合格、● は不合格を示す。冷押試験は、第 42 図に示す押し試験機の台座にメタル担体 1 を載せ、上からロードセル付きのポンチを押し込み、第 24 図に示すようなストローク-荷重曲線を記録するものである。押し込み後の変形部観察結果と曲線の形により合否が判定でき、メタル担体 1 内に接合不良によるズレが発生しないものは実線のような曲線となり合格、接合部にズレが発生すると破線のようになり不合格である。

このように、平箔 5 および波箔 6 の表面粗さ R_{ac} に応じた真空熱処理温度 T で拡散接合処理を行うことにより、得られるメタル担体の拡散接合率を安定して高め、かつ Al 等の耐熱性合金元素の蒸発を安定して抑止したものとすることができる。

なお、本発明に本願の第 2 の発明に規定する表面粗さ R_{ac} を有する金属箔を用いると更に高い拡散接合性を得ることができる。

拡散接合を行う熱処理条件も第 2 の発明の条件と同様にすればよい。

また、平箔 5 を波付け加工して波箔 6 とするには、通常、波付けギアを使用するが、波箔 6 の各波の頂上部および谷部に第 22 図 (a) のような平行部 10 を形成するには、先端部の曲率半径を大きくした、もしくは先端部を平坦にした波付けギアを採用すればよい。

次に自動車エンジン等の排ガスによる急熱および急冷の熱サイクルやエンジンからの激しい振動に耐えられる耐久性に優れたメタル担体に係る発明を本願の第 4 発明（以下本発明という）として説明する。

勿論上述の各発明の担体に本発明を適用すれば、より耐久性の優れた担体を提供することができる。

本発明のメタル担体の耐久性を改善した技術の一つとして、第 25 図で示す平箔 5 と波箔 6 の接触部が接合されていない非接触部 11 をメタルハニカム体内に形成する発明について説明する。

同図において、非接合部 11 は、メタルハニカム体 2 の中心軸 S から離れた所定位置に所定長さ範囲で、少なくとも 1 箇所（同図では 2 箇所）、全周にわたって少なくとも 1 周分形成されている。

非接合部 11 の位置は、中心軸 S からメタルハニカム体 2 の半径 R の $1/2$ 以上離れた外周より内側の位置である。すなわち第 25 図の 2 箇所の非接合部 11 において、 $R/2 \leq R_1 < R$ 、 $R/2 \leq R_2 <$

Rである。また非接合部11の長さ範囲は、メタルハニカム体2のガス出側となる一端を起点とし、この起点からメタルハニカム体2の中心軸方向の全長Lの $9/20$ 以上 $9/10$ 以下の長さだけメタルハニカム体内に位置した点を終点とする範囲である。すなわち第25図において、ガスが図の上方から白矢印の方向にメタルハニカム体2に入り下方に排出される場合、 $9L/20 \leq H_1 \leq 9L/10$, $9L/20 \leq H_2 \leq 9L/10$ である。

本発明のメタル担体は、このように限定されたハニカム体非接合部11が形成されているので、自動車等のエンジン排ガス系に装着して使用した際、排ガスによる急熱および急冷の熱サイクルに対し優れた耐久性を有する。

すなわちエンジン始動時や加速時等においては、メタルハニカム体2の径方向中央部が高温排ガスおよび触媒反応により急速加熱されて、外周部との温度差が大となっても、第26図のように、非接合部11を境にして中心軸S側がガス出側に伸びることで応力集中が緩和される。また停車時やブレーキ時においては中央部が急速に冷却され、外周部との温度差が大となっても、非接合部11を境にして中心軸S側が内側に縮むことで同様に応力集中が緩和される。

非接合部11を半径Rの $1/2$ よりも中心軸S側に設けた場合は、非接合部11の外周側の応力集中が緩和され難くなり、メタルハニカム体2が応力を吸収しきれず、耐久性の向上効果が発揮されない。非接合部11をメタルハニカム体2のガス入側端部から設けた場合は、非接合部11周辺にカケと呼ばれるハニカム欠損が生じ易い。

また、非接合部11の長さがメタルハニカム体2の全長Lの $9/20$ 未満だと、上記のような温度差による中心軸S側の伸縮に際し、拘束力が大きくなり、応力集中が緩和され難くなる。非接合部11の長さがメタルハニカム体2の全長Lの $9/10$ を超えると、上記中心軸

S側の伸縮により、非接合部11上方のメタルハニカム体2に亀裂が生じ、著しい場合は中心軸S側が落下するおそれがある。

非接合部11は1箇所にて設けてあればよい。第25図のように2箇所に設ければ、耐久性がより向上するが、その向上代は顕著ではない。さらにそれ以上設けてもよいが、製造コストが上昇するので得策ではない。また平箔5と波箔6の少なくとも1周分が非接合であればよく、最大2周分程度とすることができる。

つぎに本発明のメタル担体において、第27図に示すように、メタルハニカム体2の外周と外筒3の内周の境界に、所定長さの非接合部12および接合部13が形成されていることが好ましい。接合部13は、ガス入側となる一端からメタルハニカム体2の全長Lの $1/3$ 以上離れた位置を起点として、ガス出側となる他端に向って、全長Lの $1/2$ 以下の長さで形成され、前記境界のその他の部位が非接合部12である。すなわち第27図において、 $L_1 \geq L/3$ 、 $L_2 \leq L/2$ である。 L_3 は0であってもよい。

すなわち、第28図に示すように、接合部13がメタルハニカム体2のガス出側となる一端を起点としてメタルハニカム体中心軸方向へ L_2 の範囲にわたって形成される実施例も本発明の範疇に入る。

メタルハニカム体2と外筒3の境界に、このように限定された非接合部12および接合部13を設けたことで、自動車等のエンジン排ガス系に装着して使用した際、排ガスによる急熱および急冷の熱サイクルに対し、より優れた耐久性が発揮される。

すなわち、メタルハニカム体2の中央部が急熱され、あるいは急冷されて、外周部との温度差が大となっても、例えば第28図のメタル担体の場合、第29図に示すように、非接合部11を境にして中心軸S側がガス出側に伸び、あるいは縮むほか、さらにメタルハニカム体2全体がガス入側に伸縮することで、応力集中がより一層緩和さ

れる。

第27図においてガス入側の非接合部12の長さ L_1 がメタルハニカム体2の全長 L の $1/3$ 未満だと、メタルハニカム体2の全体がガス入側への伸縮に対して拘束を受けることになり、応力集中のより一層の緩和効果が発揮され難い。また接合部13の長さ L_2 がメタルハニカム体2の全長 L の $1/2$ を超えると、外筒3に対するメタルハニカム体2全体の伸縮に対して拘束を受けることになり、応力集中のより一層の緩和効果が発揮され難い。ガス出側の非接合部12の長さ L_1 は限定しない。 L_1 および L_2 が上記範囲であれば、メタルハニカム体2全体がガス入側に伸縮するので、前述のように L_1 は0であってもよい。

L_1 の上限および L_2 の下限は限定しない。メタルハニカム体2が外筒2に接合されていればよく、接合部13の長さ L_2 は短くてもよい。しかし、接合部13が損傷を受けてメタルハニカム体2が脱落するおそれのあるときは、 L_2 の下限をメタルハニカム体2の全長 L の $1/20$ とするのが望ましい。 L_2 の下限をこのようにすると、 L_1 の上限は L の $19/20$ となる。

本発明のメタル担体は、第30図に示すように非接合部11が両端ともメタルハニカム体2の内部となるように形成されてもよい。非接合部11の長さ範囲は、ガス出側となる一端からメタルハニカム体2の全長 L の $1/10$ 未満の長さ D だけ離れた位置を起点とし、ガス出側となる一端からメタルハニカム体2の全長 L の $9/20$ 以上 $9/10$ 以下の長さ H_1 、または H_2 だけ離れた位置を終点としている。その他は第25図の実施例のメタル担体と同様である。すなわち第30図において、 $D < L/10$ で、かつ $9L/20 \leq H_1 \leq 9L/10$ 、 $9L/20 \leq H_2 \leq 9L/10$ である。

このように、非接合部11をメタルハニカム体2の内部に埋設して

形成したことで、自動車等の排ガス系に装着するまでの取扱い時において、メタルハニカム体 2 が安定化し、平箔と波箔の接合部等が損傷を受け難くなる。そのうえ装着後の使用時においては、中心軸 S 側と外側との温度差による熱応力で、排ガス出側の長さ D の部位に非接合部 11 が延長する状態で破壊が生じ、第 25 図の実施例のメタル担体と同様の形態となり、そして、その作用も同様となる。D \geq L / 10 では、このような非接合部 11 が延長する状態での破壊が生じ難くなる。

上記実施例のメタル担体においても、第 31 図に示すように、メタルハニカム体 2 の外周と外筒 3 の内周の境界に、所定長さの非接合部 12 および接合部 13 が形成されていることが好ましい。接合部 13 の位置および長さは、第 27 図の実施例のメタル担体の場合と同様である。すなわち第 31 図において、 $L_1 \geq L / 3$ 、 $L_2 \leq 2 / L$ である。 L_3 は 0 であってもよい。そして、その作用は第 27 図の実施例のメタル担体と同様である。

本発明のメタル担体を製造する場合は第 2 図のように帯状の平箔 5 と帯状の波箔 6 を重ねて巻回すとき、所定の部位に拡散防止剤を介在させる。そして、巻取後に得られたメタルハニカム体 2 を外筒 3 内に組み込んだ後に拡散接合処理を行う。この結果、平箔 5 と波箔 6 の接触部のうち、拡散防止剤を介在させた部位は接合されず、第 25 図に示すような非接合部 11 が形成され、その他の部位は拡散接合される。

拡散防止剤としては、拡散接合のための加熱温度において熱的に安定な材料、例えば TiO_2 、 Al_2O_3 等の金属酸化物や、SiC、BN 等のセラミックスなどを採用することができる。これらを平箔 5 と波箔 6 の間に介在させるには、粉末にして、例えば水に混合したものを平箔 5 または波箔 6 に塗布する、シート状にしたものを貼付する、

あるいは挟み込む、等の手段を採用することができる。

第32図に、上記粉末を水に混合した拡散防止剤14を、塗布装置15によってロール転写方式で波箔6に塗布する例を示す。拡散防止剤14は波箔6の波頂部に塗布されて巻回され、平箔5との接触部9に介在される。拡散防止剤14を所定部位にのみ塗布するには、塗布装置15の転写用ロールまたは波箔6を移動させて行うことができる。

また、第27図に示すように接合部13および非接合部12を形成するための手段は、メタルハニカム体2を外筒3内に組み込む前に、接合部13となるメタルハニカム体2の外周面の部位と、接合部13となる外筒3の内周面の部位の、いずれか一方または双方にロウ材を付着させ、かつ非接合部12となるメタルハニカム体2の外周面の部位と、非接合部12となる外筒3の内周面の部位の、いずれか一方または双方に接合防止剤を付着させる。

このようにロウ材および拡散防止剤を付着させた後に、組み込んで拡散接合処理を行うことで、メタルハニカム体2に非接合部11が形成されるとともに、メタルハニカム体2と外筒3の境界においては、ロウ材を付着させた部位が接合されて接合部13が形成され、拡散防止剤を付着させた部位は接合されず非接合部12が形成される。

ロウ材は、通常のロウ付けで使用されているものを採用することができる。これをメタルハニカム体2の外周面または外筒3の内周面に付着させるには、粉末状のロウ材をバインダーに混合させて塗布する、所定部位にバインダーを塗布したのち粉末状のロウ材をふりかけ、所定以外の部位のロウ材をふり落とす、シート状のロウ材を貼付するなどの手段を採用することができる。

また拡散防止剤は、上記の平箔5と波箔6の間に介在させるものと同様のものを採用することができ、付着させる手段としては塗布または貼付を採用することができる。第33図に、メタルハニカム体

2の外周面にシート状のロウ材16を貼付し、外周面のその他位置には拡散防止剤14を塗布した例を示す。

本発明において、メタルハニカム体2を外筒3内に組み込んだ後、外筒3とメタルハニカム体2を密着させるためには縮径加工を行うことができる。また拡散接合処理は、真空炉等の非酸化性雰囲気にて高温加熱することにより行う。真空加熱の場合、 $3 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-5}$ Torrの範囲の真空度、1100℃～1250℃の温度、30分～90分の保持時間で行うことができる。

次に、本発明のメタル担体の耐久性を改善した技術の他の一つとして、第34図で示すように、メタルハニカム体2の外周にシェル19を巻付けた発明について説明する。

同図において、シェル19は、平箔または波箔を1周以上巻き付けて形成され、シェル11を形成する平箔同士または波箔同士が接合されている。なお、第34図においてSはメタルハニカム体2の中心軸であり、排ガスは白矢印の方向に導入される。

シェル19を形成する平箔または波箔は、メタルハニカム体2を形成する上記平箔5または波箔6と一体のものであってもよく、また別体のものであってもよい。前者の場合は、第2図のようにしてメタルハニカム体2を形成する際、平箔5と波箔6のいずれか一方を、シェル19形成分だけ長尺にしておき、これを追加で巻き付けることにより形成される。後者の場合は、メタルハニカム体2を形成したのち、別の平箔または波箔を追加で巻き付けることにより形成される。

追加で巻き付ける前のメタルハニカム体2の最外周が平箔5のとき、シェル19は、平箔を追加で1周以上巻き付けるか、あるいは波箔を追加で2周以上巻き付けることで形成される。また、追加で巻き付ける前のメタルハニカム体2の最外周が波箔6のとき、シェル

19は、波箔を追加で1周以上巻き付けるか、あるいは平箔を追加で2周以上巻き付けることで形成される。

そして、シェル19を形成したメタルハニカム体2を外筒3に組み込んだ後、メタルハニカム体2を形成する平箔5と波箔6の接触部を接合するとともに、シェル19を形成する平箔同士または波箔同士を接合し、かつシェル19の外周面と外筒3の内周面とを接合して、本発明のメタル担体とする。

本発明のメタル担体は、メタルハニカム体2の外周に上記のようなシェル19が形成されているので、触媒コンバータとして使用したとき、従来より高温に、かつ急速に加熱され、加熱と冷却が繰り返された際の耐久性に優れている。すなわち、メタルハニカム体2と外筒3の温度差により境界付近に応力が集中しても、平箔同士または波箔同士が接合されて一体となった強固なシェル19が損傷を受け難いので、メタル担体の軸方向へのズレに対する耐久性が優れている。

次に、本発明のメタル担体の好ましい態様の例を第35図の断面図に示す。この態様では、メタルハニカム体2内にハニカム非接合部11が形成されている。前述のように、このハニカム非接合部11では平箔と波箔の接触部が接合されておらず、メタルハニカム体2のその他の部位では拡散接合により接合されている。そしてハニカム非接合部11は、メタルハニカム体2のガス入側端部から離れた位置を終点とする長さ範囲で、全周にわたって少なくとも1周分、少なくとも1箇所形成されている。

この好ましい態様では、メタルハニカム体2内にハニカム非接合部11が形成されているので、自動車等のエンジン排ガス系に装着して使用した際、排ガスによる急熱および急冷の熱サイクルに対してより優れた耐久性を有している。すなわち、上記のように、強固な

シェル19によりメタルハニカム体2の軸方向へのズレに対する優れた耐久性を有するうえ、さらに、ハニカム非接合部11により、メタルハニカム体2の径方向中央部と外周部の温度差が大となっても、ハニカム非接合部11を境にして、中心軸S側が中心軸Sの方向に伸縮することで応力集中が緩和される。

本発明のメタル担体のさらに好ましい態様の例を第36図および第37図の断面図に示す。この態様では、メタルハニカム体2内にハニカム非接合部11が形成されているうえ、さらにシェル19が、ガス出側を起点としてまたはガス出側よりやや内側に入って形成されている。このため第36図および第37図に示すように、ガス入側でメタルハニカム体2と外筒3との間に隙間12が形成されている。

第37図の例では、シェル19がガス出側端部よりやや内側を起点として形成されているので、ガス入側端面とガス出側端面とが同一形状となり、メタル担体の排ガス系への装着までの間の作業性に問題が生じるおそれがある。これに対し第36図の例では、シェル19がガス出側端部を起点として形成され、端面の形状が明瞭に異なるので、このような問題のおそれはない。また、シェル19を形成する際にも第36図の例の方が容易である。

次に、本発明メタル担体のさらに好ましい態様の例を第38図の断面図に示す。この態様では、シェル19と外筒3の境界に、接合部13と境界非接合部20が形成されている。境界非接合部20は、この境界のガス入側端部を起点として形成され、接合部13はガス出側を起点として形成されている。第38図の例は、第36図の例に適用したものであるが、第34図、第35図および第37図の例のようなメタル担体に適用することもできる。

このように、シェル19と外筒3の間に境界非接合部20が形成されていることで、シェル19と外筒3との間の熱応力集中が緩和され、

耐久性がより一層向上する。このとき、シェル19と外筒3の間の隙間により、メタルハニカム体2が外筒3に対してガス入側に伸縮するので、境界非接合部20はガス入側に形成されている方がより効果的に作用する。

本発明の拡散接合は前述の技術同様1100～1250℃の温度範囲で真空処理、例えば 10^{-4} Torr程度の真空度で処理されるが、拡散接合がメタルハニカム体2の箔厚($t \mu m$)に応じて(2)式の範囲の温度($T^{\circ}C$)で真空熱処理によりなされているのが好ましい。すなわち第41図に示すように、真空熱処理温度の上限が、箔厚が厚いときはより高温まで許容でき、箔厚が薄いときはより低温度に制限される。(2)式の条件により、メタルハニカム体2の耐熱性および体酸化性がより安定向上したメタル担体となる。なお(3)式の条件では、より一層安定向上したメタル担体となる。

$$1100 \leq T \leq 1.7 \times t + 1165 \quad (2)$$

$$1100 \leq T \leq 1.9 \times t + 1117 \quad (3)$$

本発明において、メタルハニカム体内に非接合部11を形成する方法は前述の項で述べた方法で行う。

本発明において、シェル19をメタルハニカム体2の外周に設ける具体的な例を第39図で説明する。この例ではメタルハニカム体2を形成する平箔5と一体の平箔とした場合であって、波箔6の波頂部に塗布装置15により拡散防止剤14を塗布することで、平箔5との接触部9の所定部位に拡散防止剤14を介在させ、ハニカム非接合部11を形成するとともに、平箔5をシェル形成成分19だけ長尺にし、かつガス入側を切り欠いた幅狭としてシェル19を形成している。第37図のようなメタル担体用のシェル19を形成するには、第37図において、シェル形成成分の平箔を幅方向両端から切欠きを入れたものとすればよい。また、波箔6をシェル形成成分だけ同様に長尺とすることで

、波箔を巻き付けてシェル19を形成することができる。

本発明法のさらに好ましい態様では、シェル19が形成されたメタルハニカム体2を外筒3に組込む前に、シェル19の外周面の所定部位と外筒3の内周面の所定部位の一方または双方に拡散防止剤を付着させ、かつシェル19の別の所定部位と外筒3の別の所定部位の一方または双方にロウ材を付着させることで、第38図の例のように接合部13と境界非接合部20を形成する。

その具体例を第40図に示す。シェル19はメタルハニカム体2のガス出側に形成し、シェル19のガス入側に拡散防止剤14を、ガス出側にロウ材16をそれぞれ付着させたのち外筒3に組込み、拡散接合処理を行うことで、拡散防止剤14を付着させた部位には境界非接合部20を、ロウ材16を付着させた部位には接合部13をそれぞれ形成する。このほか、拡散防止剤14およびロウ材16は外筒3の内面に付着させてもよく、またシェル19外面と外筒3内面の双方に付着させてもよい。

また本発明法において、シェル19の厚さを $50\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $100\mu\text{m}$ 以上 $500\mu\text{m}$ 以下とするのがよく、その手段としては、ハニカム体を形成する金属箔を延長して、または別の金属箔を巻き付ける平箔または波箔の厚さに応じて巻き付け回数を調整する。さらにシェル19を形成する平箔同士または波箔同士を固相拡散接合により接合するのが好ましく、その手段としては、シェル19を形成したメタルハニカム体2を外筒に組込んだのち、真空炉等の非酸化性雰囲気中で高温加熱することで、メタルハニカム体2を形成する平箔と波箔の接触部およびシェル19を形成する平箔同士または波箔同士を固相拡散接合することができる。このとき、シェル19と外筒3のロウ付けも同時に行われる。上記の固相拡散接合の熱処理条件は、前述のハニカム体内に非接合部を設ける技術の場合と同様にすれ

ばよい。

以上、本発明の排ガス浄化に使用される触媒コンバータ用メタルハニカム体の改善技術について説明したが、これらの技術のいずれか一つまたはこれらの組合せによって、メタルハニカム体を形成する金属箔の接触部の固相拡散接合性とエンジン耐久性を大幅に向上することができる。また、本発明を主にメタルハニカム体を平箔と波箔と一緒に巻き込んで成形する技術について説明したが本発明が上記金属箔を交互に積層してメタルハニカム体を成形する場合も含むことは勿論である。

実施例

実施例 1

箔厚 $50\mu\text{m}$ (A 箔)、 $40\mu\text{m}$ (B 箔)、 $35\mu\text{m}$ (C 箔)、 $30\mu\text{m}$ (D 箔)、 $20\mu\text{m}$ (E 箔) の高耐熱フェライト系ステンレス鋼 (5%Al-20%Cr-Fe) からなる幅 120mm の平箔と波箔 (波高さ 1.25mm、ピッチ 2.5mm の疑似サインカーブ状に加工) を重ねて平箔に約 5 kg の張力を付加しながら巻回し、直径 86mm、長さ 120mm の円筒状のハニカム体を形成し、これを内径 86mm、厚さ 1.5mm、長さ 120mm の外筒内に装入し、固相拡散接合処理にて接合してメタル担体を製作した。ハニカム体を形成したときの平箔と波箔の拡散接合条件は次の通りである。

[拡散接合条件]

加熱温度 : 1220°C

真空度 : $1.4 \times 10^{-4} \text{Torr}$

保持時間 : 60分

処理後の固相拡散接合性を調査するために、各メタル担体を 20mm 厚みの輪状に切断して、円錐型のポンチと台座でメタル担体 1 の押

し試験を実施した。押し試験機の概要を第42図に示す。また、その試験結果を第1表に示す。第1表からも分かるように、両箔にA箔およびB箔を用いたものは、箔相互の接合が不適で上記の押し試験で第43図(b)のようなハニカム体に脱落部が発生した。これに対し両箔の少なくとも一方にC箔、D箔、E箔を用いたメタル担体は、押し試験によっても第43図(a)に示すハニカム形状を保持し、固相拡散接合特性が優れていることが確認できた。おな、各箔の接触部を拡大してみた場合、C箔、D箔、E箔で接触部の拡大が確認された。

また、このようにして得られた箔厚み $50\mu\text{m}$ と $30\mu\text{m}$ のメタル担体を、200ccのガソリンエンジンの排気系統に使用し、加熱サイクル試験(800℃～60℃間で1000サイクル)を行って、エンジンの耐久性を調べた。箔厚み $50\mu\text{m}$ のメタル担体は、70サイクルでハニカムコアのずれが発生して試験を中断したのに対し、 $30\mu\text{m}$ のメタル担体は、1000サイクルでもハニカム体の接合状態が良好で、エンジン耐久性試験に合格した。

第 1 表

| 波 箱 | A 箱 | B 箱 | C 箱 | D 箱 | E 箱 | A 箱 | A 箱 | A 箱 | B 箱 | C 箱 | D 箱 | D 箱 | D 箱 | E 箱 |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 平 箱 | A 箱 | B 箱 | C 箱 | D 箱 | E 箱 | B 箱 | C 箱 | D 箱 | A 箱 | A 箱 | E 箱 | A 箱 | E 箱 | D 箱 |
| 最大 | 75 | 100 | 150 | 120 | 85 | 105 | 160 | 140 | 100 | 140 | 95 | 130 | 90 | 90 |
| 荷重 | kg | kg | kg | kg | kg | kg | kg | kg | kg | kg | kg | kg | kg | kg |
| 脱落 | 有り | 有り | 無し | 無し | 無し | 有り | 無し | 無し | 有り | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し |
| 有無 | | | | | | | | | | | | | | |
| 判定 | × | × | ○ | ○ | ○ | × | ○ | ○ | × | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

注) A 箱 : 50 μ m, B 箱 : 40 μ m, C 箱 : 35 μ m, D 箱 : 30 μ m, E 箱 : 20 μ m

実施例 2

下記材料を使用して外径 100mm、長さ 100mmのメタル担体を製造し、耐久試験を行った。

平箔：20Cr-5Al-Feフェライト系ステンレス鋼箔、厚さ $50\mu\text{m}$ 、但し、メタル担体7、9は厚さ $20\mu\text{m}$ 、幅 100mm

波箔：同上平箔を波付け加工したもの、波高さ1.25mm、ピッチ2.54mm

外筒：18Cr-8Ni耐熱ステンレス鋼管、肉厚 1.5mm、長さ 100mm、外径 102mm

(1) メタル担体1 (従来例)

平箔および波箔の表面粗さ： $R_{ac} = 0.35\text{mm}$ 、表面形状： $PPI = 80$

平箔に10kgfのバックテンションを加えながら波箔とともに巻回し、外径 100mmのメタルハニカム体を作製した。外筒の内面全面にろう材を塗布した後、このメタルハニカム体を挿入した。その後、 1250°C 、 10^{-4}Torr の高温高真空下で90分加熱して製造した。

(2) メタル担体2 (本発明例)

平箔および波箔の表面粗さ： $R_{ac} = 0.10\mu\text{m}$ 、表面形状： $PPI = 80$

平箔に10kgfのバックテンションを加えながら波箔とともに巻回し、外径 100mmのメタルハニカム体を作製した。外筒の内面全面にろう材を塗布した後、このメタルハニカム体を挿入した。その後、 1250°C 、 10^{-4}Torr の高温高真空下で90分加熱して製造した。

(3) メタル担体3 (本発明例)

平箔および波箔の表面粗さ： $R_{ac} = 0.35\mu\text{m}$ 、表面形状： $PPI = 500$

平箔に10kgfのバックテンションを加えながら波箔とともに巻回し、外径 100mmのメタルハニカム体を作製した。外筒の内面全面にろう材を塗布した後、このメタルハニカム体を挿入した。その後、

1250°C, 10^{-4} Torrの高温高真空下で90分加熱して製造した。

(4) メタル担体 4 (本発明例)

平箔および波箔の表面粗さ : $R_{ac} = 0.10 \mu m$ 、表面形状 : $PPI = 500$

平箔に10kgf のバックテンションを加えながら波箔とともに巻回し、外径 100mmのメタルハニカム体を作製した。外筒の内面全面にろう材を塗布した後、このメタルハニカム体を挿入した。その後、1250°C, 10^{-4} Torrの高温高真空下で90分加熱して製造した。

(5) メタル担体 5 (本発明例)

平箔および波箔の表面粗さ : $R_{ac} = 0.10 \mu m$ 、表面形状 : $PPI = 100$

平箔に10kgf のバックテンションを加えながら波箔とともに巻回し、外径 100mmのメタルハニカム体を作製した。外筒の内面全面にろう材を塗布した後、このメタルハニカム体を挿入した。その後、1250°C, 10^{-4} Torrの高温高真空下で90分加熱して製造した。

(6) メタル担体 6 (本発明例)

平箔および波箔の表面粗さ : $R_{ac} = 0.10 \mu m$ 、表面形状 : $PPI = 500$

平箔に10kgf のバックテンションを加えながら波箔とともに巻回し、外径 100mmのメタルハニカム体を作製した。外筒の内面全面にろう材を塗布した後、このメタルハニカム体を挿入した。その後、1150°C, 10^{-4} Torrの高温高真空下で60分加熱して製造した。

(7) メタル担体 7 (本発明例)

平箔および波箔の厚さ : $20 \mu m$

1100°C、30分で加熱して製造した。その他の条件はメタル担体 6と同様とした。

(8) メタル担体 8 (本発明例)

平箔および波箔の表面粗さ : $R_{ac} = 0.10 \mu m$ 、表面形状 : $PP1 = 500$

平箔に10kgfのバックテンションを加えながら波箔とともに、第28図において $R_1 = 40mm$ 、 $H_1 = 70mm$ となるように、1ターン相当長さにアルミナを塗布しながら巻回し、外径100mmのメタルハニカム体を作製した。外筒の内面には $L_1 = 60mm$ 、 $L_2 = 40mm$ となるように、 L_2 の箇所にはろう材を塗布し、 L_1 の箇所にアルミナを塗布したのち、このメタルハニカム体を挿入した。その後、 $1150^\circ C$ 、 $10^{-4} Torr$ の高温高真空下で60分加熱して製造した。

(9) メタル担体9 (本発明例)

平箔および波箔の厚さ : $20 \mu m$

$1150^\circ C$ 、40分で加熱して製造した。その他の条件はメタル担体8と同様とした。

得られたメタル担体8は第28図に示すような形状、なすわちメタルハニカム体2の内部に、直径 $R_1 = 40mm$ で長さ $H_1 = 70mm$ の1周分だけ、平箔と波箔が接合されていない非接合部11を有し、メタルハニカム体2と外筒3とは、長さ $L_2 = 40mm$ の接合部13で接合され、その上方の $L_1 = 60mm$ の部位は非接合部12となっている。

上記従来例および本発明例のメタル担体1～7に対して冷押試験を実施したところ、従来例のメタル担体1は、ズレが発生し不合格となったが、本発明例のメタル担体2～6は問題なく合格であった。冷押試験は、第42図に示すようにメタル担体を受座に載せ、上からロードセル付きのポンチを押し込み、ストローク-荷重曲線を記録するものである。

また第28図のようにスリット入り全体接合とした本発明例のメタル担体8、9を、ガソリンエンジンの排気系に搭載し、加熱 $950^\circ C$ 10分、冷却 $150^\circ C$ 10分を1サイクルとする冷熱耐久試験を実施した

ところ、900サイクル付与しても損傷せず合格であった。

またメタル担体7、9の排ガス浄化能はメタル担体6、8に比べ約10%向上した。

実施例3

下記材料を使用して外径100mm、長さ100mmのメタル担体を製造し、耐久試験を行った。

平箔：20Cr-5Al-Feフェライト系ステンレス鋼箔、厚さ $50\mu\text{m}$ 、但し、メタル担体4、6は厚さ $20\mu\text{m}$ 、幅100mm

波箔：同上平箔を波付け加工したもの、波高さ1.25mm、ピッチ2.54mm

外筒：18Cr-8Ni-Fe耐熱ステンレス鋼管、肉厚1.5mm、長さ100mm、外径102mm

(1) メタル担体1 (従来例)

波箔の形状：長さ方向側面が第22図(b)に示すようなサインカーブをなす。

平箔に10kgf(すなわち 1.0kgf/cm)のバックテンションを加えながら波箔とともに巻回し、外径100mmのメタルハニカム体を作製した。平箔と波箔の長さ方向接触部幅 W は $0.1\text{mm} = 2t$ (箔厚さの2倍)(第21図参照)であった。外筒の内面全面にろう材を塗布した後、このメタルハニカム体を挿入した。その後、 1250°C 、 10^{-4}Torr の高温高真空下で90分加熱して製造した。

(2) メタル担体2 (本発明例)

波箔の形状：長さ方向側面が第22図(a)に示すような台形カーブをなす。

平箔に10kgf(すなわち 1.0kgf/cm)のバックテンションを加えながら波箔とともに巻回し、外径100mmのメタルハニカム体を作製した。平箔と波箔の長さ方向接触部幅 W は $0.5\text{mm} = 10t$ (箔厚さの10

倍)であった。外筒の内面全面にろう材を塗布した後、このメタルハニカム体を挿入した。その後、1250℃、 10^{-4} Torrの高温高真空下で90分加熱して製造した。

(3) メタル担体3 (本発明例)

波箔の形状：長さ方向側面が第22図(a)のような台形カーブをなす。

平箔に10kgf(すなわち1.0kgf/cm)のバックテンションを加えながら波箔とともに巻回し、外径100mmのメタルハニカム体を作製した。平箔と波箔の長さ方向接触部幅Wは0.5mm = 10t (箔厚さの10倍)であった。外筒の内面全面にろう材を塗布した後、このメタルハニカム体を挿入した。その後、1225℃、 10^{-4} Torrの高温高真空下で90分加熱して製造した。

(4) メタル担体4 (本発明例)

平箔および波箔の厚さ：20μm

1150℃、60分の熱処理で製造した。その他の条件はメタル担体3と同様とした。

(5) メタル担体5 (本発明例)

波箔の形状：長さ方向側面が第22図(a)のような台形カーブをなす。

平箔に10kgf(すなわち1.0kgf/cm)のバックテンションを加えながら波箔とともに、第28図に示すような形状、すなわち $R_1 = 40\text{mm}$ 、 $H_1 = 70\text{mm}$ となるように、1ターン相当長さにアルミナを塗布しながら巻回し、外径100mmのメタルハニカム体を作製した。平箔と波箔の長さ方向接触部幅Wは0.5mm = 10t (箔厚さの10倍)であった。外筒の内面に $L_1 = 60\text{mm}$ 、 $L_2 = 40\text{mm}$ となるようにろう材を塗布し、 L_1 の箇所にアルミナを塗布したのち、このメタルハニカム体を挿入した。その後、1225℃、 10^{-4} Torrの高温高真空下で60分加

熱して製造した。

(6) メタル担体 6 (本発明例)

平箔および波箔の長さ : $20\mu\text{m}$

1200℃、40分の加熱で製造した。その他の条件はメタル担体 5 と同様とした。

上記従来例および本発明例のメタル担体 1 ~ 4 に対して、前述の第42図に示す冷押試験を実施したところ、従来例のメタル担体 1 は、ズレが発生し不合格となったが、本発明例のメタル担体 2, 3 および 4 は問題なく合格であった。

また第28図のようにスリット入り全体接合とした本発明例のメタル担体 5, 6 を、ガソリンエンジンの排気系に搭載し、加熱 950℃ 10分、冷却 150℃ 10分を 1 サイクルとする苛酷な冷熱耐久試験を実施したところ、900サイクル付与しても損傷せず合格であった。

また、メタル担体 4, 6 の排ガス浄化能はメタル担体 3, 5 に比べ約11%向上した。

実施例 4

下記材料を使用して外径 100mm、長さ 100mmのメタル担体を製造し、耐久試験を行った。

平箔 : 20Cr-5Al-Feフェライト系ステンレス鋼箔、厚さ $50\mu\text{m}$ 、幅 100mm

波箔 : 同上平箔を波付け加工したもの、波高さ 1.25mm、ピッチ 2.54mm

外筒 : 18Cr-8Ni-Fe耐熱ステンレス鋼管、肉厚 1.5mm、長さ 100mm、外径 102mm

(1) メタル担体 1 (従来例)

平箔に 10kgfのバックテンションを加えながら波箔とともに巻回し、外径 100mm (第25図において $R=50\text{mm}$) のメタルハニカム体を

作製した。巻回し時、拡散防止材は介在させなかった。外筒の内周全面にロウ材を塗布した後、このメタルハニカム体を組み込み、その後、 1250°C 、 10^{-4}Torr の高温高真空下で90分加熱する拡散接合処理を行って製造した。

(2) メタル担体 2 (従来例)

平箔に 10kgf のバックテンションを加えながら波箔とともに巻回し、外径 100mm (第25図において $R = 50\text{mm}$) のメタルハニカム体を作製した。巻回時、第32図のように波箔 6 の所定範囲に拡散防止剤 14 を塗布し、第25図において $R_1 = 40\text{mm}$ 、 $H_1 = 70\text{mm}$ の非接合部 11 が形成されるようにした。非接合部 11 は 1 箇所、平箔および波箔の 1 周分である。拡散防止剤 14 には Al_2O_3 粉末を使用した。外筒の内周全面にロウ剤を塗布した後、このメタルハニカム体を組み込み、その後、 1250°C 、 10^{-4}Torr の高温高真空下で90分加熱する拡散接合処理を行って製造した。

(3) メタル担体 3 (従来例)

平箔に 10kgf のバックテンションを加えながら波箔とともに巻回し、外径 100mm (第25図において $R = 50\text{mm}$) のメタルハニカム体を作製した。巻回時、拡散防止剤は介在させなかった。外筒の内周に、第28図において $L_1 = 60\text{mm}$ 、 $L_2 = 40\text{mm}$ となるように L_2 の位置にロウ材を塗布し、 L_1 の位置に拡散防止剤として Al_2O_3 を塗布した後、このメタルハニカム体を組み込み、その後、 1250°C 、 10^{-4}Torr の高温高真空下で90分加熱する拡散接合処理を行って製造した。

(4) メタル担体 4 (従来例)

平箔に 10kgf のバックテンションを加えながら波箔とともに巻回し、外径 100mm (第25図において $R = 50\text{mm}$) のメタルハニカム体を作製した。巻回し時、第32図のように波箔 6 の所定範囲に拡散防止剤 14 を塗布し、第27図において $R_1 = 40\text{mm}$ 、 $H_1 = 70\text{mm}$ の非接合部

11が形成されるようにした。非接合部11は1箇所、平箔および波箔の1周分である。拡散防止剤14には Al_2O_3 粉末を使用した。

外筒の内周に、第27図において $L_1 = 20mm$, $L_2 = 40mm$, $L_3 = 40mm$ となるように L_2 の位置にロウ材を塗布し、 L_1 および L_3 の位置に拡散防止剤として Al_2O_3 を塗布し後、このメタルハニカム体を組み込み、その後、 $1250^{\circ}C$, $10^{-4}Torr$ の高温高真空下で90分加熱する拡散接合処理を行って製造した。

(5) メタル担体5 (従来例)

平箔に10kgfのバックテンションを加えながら波箔とともに巻回し、外径100mm(第25図において $R = 50mm$)のメタルハニカム体を作製した。巻回し時、第32図のように波箔6の所定範囲に拡散防止剤14を塗布し、第28図において $R_1 = 40mm$, $H_1 = 50mm$ の非接合部11が形成されるようにした。非接合部11は1箇所、平箔および波箔の1周分である。拡散防止剤14には Al_2O_3 粉末を使用した。

外筒の内周に、第28図において $L_1 = 60mm$, $L_2 = 40mm$ となるように L_2 の位置にロウ材を塗布し、 L_1 の位置に拡散防止剤として Al_2O_3 を塗布し後、このメタルハニカム体を組み込み、その後、 $1250^{\circ}C$, $10^{-4}Torr$ の高温高真空下で90分加熱する拡散接合処理を行って製造した。

(6) メタル担体6 (従来例)

平箔に10kgfのバックテンションを加えながら波箔とともに巻回し、外径100mm(第25図において $R = 50mm$)のメタルハニカム体を作製した。巻回し時、第32図のように波箔6の所定範囲に拡散防止剤14を塗布し、第28図において $R_1 = 20mm$, $H_1 = 70mm$ の非接合部11が形成されるようにした。非接合部11は1箇所、平箔および波箔の1周分である。拡散防止剤14には Al_2O_3 粉末を使用した。

外筒の内周に、第28図において $L_1 = 60mm$, $L_2 = 40mm$ となるよ

うに L_2 の位置にロウ材を塗布し、 L_1 の位置に拡散防止剤として Al_2O_3 を塗布した後、このメタルハニカム体を組み込み、その後、 $1250^{\circ}C$ 、 $10^{-4}Torr$ の高温高真空下で90分加熱する拡散接合処理を行って製造した。

(7) メタル担体7 (本発明例)

平箔に10kgfのバックテンションを加えながら波箔とともに巻回し、外径100mm(第25図において $R=50mm$)のメタルハニカム体を作製した。巻回し時、第32図のように波箔6の所定範囲に拡散防止剤14を塗布し、第28図において $R_1=40mm$ 、 $H_1=70mm$ の非接合部11が形成されるようにした。非接合部11は1箇所、平箔および波箔の1周分である。拡散防止剤14には Al_2O_3 粉末を使用した。

外筒の内周に、第28図において $L_1=60mm$ 、 $L_2=40mm$ となるように L_2 の位置にロウ材を塗布し、 L_1 の位置に拡散防止剤として Al_2O_3 を塗布した後、このメタルハニカム体を組み込み、その後、 $1250^{\circ}C$ 、 $10^{-4}Torr$ の高温高真空下で90分加熱する拡散接合処理を行って製造した。

(8) メタル担体8 (本発明例)

平箔および波箔の厚さ $20\mu m$ のハニカム体を $1150^{\circ}C$ 、90分の熱処理で拡散接合した。その他の条件はメタル担体7と同様とした。

(9) メタル担体9 (従来例)

平箔に10kgfのバックテンションを加えながら波箔とともに巻回し、外径100mm(第44図において $R=50mm$)のメタルハニカム体を作製した。巻回時、第32図において、波箔6に拡散防止剤14に替えハインダーを塗布した。塗布位置は、第44図において $r \leq 40mm$ の領域では $h=50mm$ となるようにガス入側となる一端から幅50mmまでの範囲とし、 $40mm \leq r \leq 50mm$ の領域では全幅範囲とした。しかる後に、粉末状のロウ材を注ぎ、バインダー付着部にロウ材を付着させた

。外筒の内周に、第44図において $L_1 = 60\text{mm}$ 、 $L_2 = 40\text{mm}$ となるように L_2 の位置にろう材を塗布し、 L_1 の位置に拡散防止剤として Al_2O_3 を塗布した後、このメタルハニカム体を組み込み、その後、 1250°C 、 10^{-4}Torr の高温高真空下で90分加熱する拡散接合処理を行って製造した。得られたメタル担体のメタルハニカム体2には、第44図のように、中央部のガス出側に非接合域17が形成され、その他の領域には接合域18が形成されている。

上記従来例および本発明例のメタル担体1～9に触媒を担持させ、ガソリンエンジンの排気系に搭載して、加熱 950°C 10分、冷却 150°C 10分を1サイクルとする苛酷な冷熱耐久試験を実施したところ、本発明例のメタル担体7、8は900サイクル付与しても、メタルハニカム体の入側および出側ともにカケ等の損傷が発生せず、かつメタルハニカム体と外筒の境界面にずれが発生せず合格であった。しかし、その他の従来例のものは、メタルハニカム体の破損やずれ等の損傷が生じ不合格であった。とくにメタル担体8は、メタルハニカム体中央部出側が非接合であるため、この部分に局所的なハニカム欠陥（カケ）が発生した。

またメタル担体8の排ガス浄化能はメタル担体7に比べ約10%向上した。

実施例 5

下記材料を使用して外径 100mm、軸方向長さ 120mmのメタル担体を製造し、耐久試験を行った。

平箔：20Cr-5Al-Feフェライト系ステンレス鋼箔、厚さ $50\mu\text{m}$
または $20\mu\text{m}$ 、幅 120mm

波箔：同上平箔を波付け加工したもの、波高さ1.25mm、ピッチ2.54mm

外筒：18Cr-8Ni-Fe耐熱ステンレス鋼管、肉厚 1.5mm、長さ 123mm、外径 102mm

拡散防止剤：粒径 $1\ \mu\text{m}$ のアルミナ粉を水に混合したものを塗布

ロウ材：箔ロウ

第45図において、ハニカム非接合部11および境界非接合部12の位置に上記拡散防止剤を塗布し、境界接合部13の位置に上記ロウ材を貼付して真空熱処理を行い、メタルハニカム体2の平箔と波箔の接触部およびシェル19の平箔同士または波箔同士を拡散接合するとともに境界のロウ材貼付部位をロウ付けした。

(1) メタル担体1 (本発明例)

形状および寸法：第45図において、 $L_1 = 40\text{mm}$, $L_2 = 80\text{mm}$, $L_3 = 3\text{mm}$, $H_1 = 90\text{mm}$, $R_1 = 2 \sim 3$ 周

平箔および波箔の厚さ： $50\ \mu\text{m}$

メタルハニカム体巻回時のバックテンション： 10kgf

シェル：メタルハニカム体と一体の平箔を5周巻き付け

シェル厚さ： $250\ \mu\text{m}$

真空熱処理： 1200°C で60分、 10^{-4}Torr

(2) メタル担体2 (本発明例)

形状および寸法：メタル担体1と同一

平箔および波箔の厚さ： $50\ \mu\text{m}$

メタルハニカム体巻回時のバックテンション： 10kgf

シェル：メタルハニカム体と一体の波箔を5周巻き付け

シェル厚さ： $250\ \mu\text{m}$

真空熱処理： 1200°C で60分、 10^{-4}Torr

(3) メタル担体3 (本発明例)

形状および寸法：メタル担体1と同一

平箔および波箔の厚さ： $20\ \mu\text{m}$

メタルハニカム体巻回時のバックテンション：5 kgf

シェル：メタルハニカム体と一体の平箔を15周巻き付け

シェル厚さ：300 μ m

真空熱処理：1150℃で60分、 10^{-4} Torr

(4) メタル担体4 (本発明例)

形状および寸法：第46図において、 $L_1 = 40\text{mm}$, $L_2 = 80\text{mm}$, $L_3 = 3\text{mm}$, $L_4 = 60\text{mm}$, $H_1 = 90\text{mm}$, $R_1 = 2 \sim 3$ 周

平箔および波箔の厚さ：50 μ m

メタルハニカム体巻回時のバックテンション：10kgf

シェル：メタルハニカム体と別体の厚さ50 μ m、幅60mmの平箔を5周巻き付け

シェル厚さ：250 μ m

真空熱処理：1200℃で60分、 10^{-4} Torr

(5) メタル担体5 (本発明例)

形状および寸法：メタル担体1と同一

平箔および波箔の厚さ：20 μ m

メタルハニカム体巻回時のバックテンション：5 kgf

シェル：メタルハニカム体と別体の厚さ50 μ mの平箔を5周巻き付け

シェル厚さ：250 μ m

真空熱処理：1200℃で60分、 10^{-4} Torr

(6) メタル担体6 (比較例)

形状および寸法：第47図において、 $L_1 = 40\text{mm}$, $L_2 = 80\text{mm}$, $L_3 = 3\text{mm}$, $H_1 = 90\text{mm}$, $R_1 = 2 \sim 3$ 周

平箔および波箔の厚さ：50 μ m

メタルハニカム体巻回時のバックテンション：10kgf

シェル：なし

真空熱処理：1280℃で90分、 10^{-4} Torr

(7) メタル担体 7 (比較例)

形状および寸法：メタル担体 6 と同一

平箔および波箔の厚さ：20 μ m

メタルハニカム体巻回時のバックテンション：5 kgf

シェル：なし

真空熱処理：1280℃で90分、 10^{-4} Torr

(8) メタル担体 8 (比較例)

形状および寸法：メタル担体 6 と同一

平箔および波箔の厚さ：50 μ m

メタルハニカム体巻回時のバックテンション：10kgf

シェル：なし

真空熱処理：1200℃で60分、 10^{-4} Torr

(9) メタル担体 9 (比較例)

形状および寸法：メタル担体 6 と同一

平箔および波箔の厚さ：20 μ m

メタルハニカム体巻回時のバックテンション：5 kgf

シェル：なし

真空熱処理：1150℃で60分、 10^{-4} Torr

上記各本発明例および比較例のメタル担体を、第2表に示す4条件のエキゾーストマニホールド(エキマニ)に装着し、加熱 950℃ 10分、冷却 150℃ 10分を1サイクルとして、900サイクルのエンジン冷熱耐久試験を行った。

なお第2表において均一性指標 γ は、メタルハニカム体の多数の通気孔を多チャンネルに分割して各チャンネルを流れる排ガスの流速分布を測定し、これを統計処理することで、第3表の手順により求めたものである。 γ が1.00のとき、メタルハニカム体の各通気孔のガ

ス流れは完全均一で、値が小さくなるにしたがってガス流れに偏りがあることを示す。第3表において局所とは、通気孔を n 個のチャンネルに分割した一つのチャンネルを示す。

結果を第4表に示す。本試験はメタル担体をエキマニ直下に装着して行い、高温の排ガスにより 950℃に急速加熱され、また急速に冷却される苛酷な冷熱耐久試験であり、また特にエキマニAの条件は、アッセンブルによる応力集中が顕著で排ガス偏流も顕著な条件であるが、メタル担体1～5はいずれも全ての条件で合格であった。

メタル担体6～9はいずれもシェルがないため、応力集中が顕著なエキマニAおよびエキマニBではいずれもメタルハニカム体2と外筒3の間にズレが発生した。また、真空熱処理温度を1280℃としたメタル担体6およびメタル担体7ではカケと呼ばれるハニカム欠損が発生した。

なお、メタル担体3、5の排ガス浄化能はメタル担体1、2、4、6に比べ約10%向上した。

第2表

| | 排ガス偏流：顕著 ($\gamma = 0.89$) | 排ガス偏流：軽微 ($\gamma = 0.96$) |
|------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| アッセンブルによる応力集中：顕著 | エキマニA | エキマニB |
| アッセンブルによる応力集中：軽微 | エキマニC | エキマニD |

第 3 表

| | |
|-----------------|---|
| 局 所 ガ ス 流 速 | W_i |
| 平 均 ガ ス 流 速 | $\bar{W} = \frac{\sum^n W_i}{n}$ |
| 局 所 非 均 一 性 指 標 | $\omega_i = \frac{\sqrt{(W_i - \bar{W})^2}}{\bar{W}}$ |
| 非 均 一 性 指 標 | $\omega = \frac{\sum^n \omega_i}{n}$ |
| 均 一 性 指 標 | $\gamma = 1 - \frac{\omega}{2}$ |

第4表

| | エキマニ | ズレ発生 | カケ発生 | 評価 | | エキマニ | ズレ発生 | カケ発生 | 評価 |
|---------|------|------|------|----|---------|------|------|------|-----|
| メタル担体 1 | A | 無 | 無 | 合格 | メタル担体 6 | A | 有 | 有 | 不合格 |
| | B | 無 | 無 | 合格 | | B | 有 | 無 | 不合格 |
| | C | 無 | 無 | 合格 | | C | 無 | 有 | 不合格 |
| | D | 無 | 無 | 合格 | | D | 無 | 無 | 合格 |
| メタル担体 2 | A | 無 | 無 | 合格 | メタル担体 7 | A | 有 | 有 | 不合格 |
| | B | 無 | 無 | 合格 | | B | 有 | 無 | 不合格 |
| | C | 無 | 無 | 合格 | | C | 無 | 有 | 不合格 |
| | D | 無 | 無 | 合格 | | D | 無 | 無 | 合格 |
| メタル担体 3 | A | 無 | 無 | 合格 | メタル担体 8 | A | 有 | 無 | 不合格 |
| | B | 無 | 無 | 合格 | | B | 有 | 無 | 不合格 |
| | C | 無 | 無 | 合格 | | C | 無 | 無 | 合格 |
| | D | 無 | 無 | 合格 | | D | 無 | 無 | 合格 |
| メタル担体 4 | A | 無 | 無 | 合格 | メタル担体 9 | A | 有 | 無 | 不合格 |
| | B | 無 | 無 | 合格 | | B | 有 | 無 | 不合格 |
| | C | 無 | 無 | 合格 | | C | 無 | 無 | 合格 |
| | D | 無 | 無 | 合格 | | D | 無 | 無 | 合格 |
| メタル担体 5 | A | 無 | 無 | 合格 | | | | | |
| | B | 無 | 無 | 合格 | | | | | |
| | C | 無 | 無 | 合格 | | | | | |
| | D | 無 | 無 | 合格 | | | | | |

工業上の利用可能性

以上説明したように本発明によれば、優れた固相拡散接合性を有し、かつエンジン耐久性と排ガス浄化能が向上したメタル担体を提供することができるので、自動車エンジンのエキゾーストマニホールドに装着するような極めて苛酷な環境、すなわち、例えば 950℃以上の高温と 150℃の間を繰り返すような、また導入される排ガスがメタルハニカム体 2 の各通気孔に対し偏流となって導入され、またアッセンブルによる応力集中が顕著な条件で装着されるような環境でも、優れた耐久性および排ガス浄化能を発揮することができる。

請 求 の 範 囲

1. フェライト系の耐熱性高合金鋼からなる平箔と該平箔を波付け加工した波箔を交互に積層または一緒に巻き込み、前記平箔と波箔を接合してなるメタルハニカム体において、前記平箔と波箔の内、の少なくとも一方の箔の厚さが $40\mu\text{m}$ 未満であること；前記平箔と波箔の接触部が固相拡散接合されていること；及び該接合処理後の両金属箔中のAl量が3.0%以上存在すること；

以上からなる排ガス浄化触媒用メタルハニカム体。

2. 前記箔厚が $10\sim 35\mu\text{m}$ である請求の範囲1記載のメタルハニカム体。

3. フェライト系の耐熱性高合金鋼からなる平箔と該平箔を波付け加工した波箔を交互に積層または一緒に巻き込み、前記平箔と波箔を接合してなるメタルハニカム体において、前記平箔と波箔の表面状態が、該平箔と波箔の幅方向の平均粗さ R_{ac} で $0.001\sim 0.3\mu\text{m}$ の範囲の表面粗さより成ること；及び前記平箔と波箔の接触部が固相拡散接合されていること；

以上からなる排ガス浄化触媒用メタルハニカム体。

4. 前記平箔と波箔の表面状態が、前記表面粗さに代り、該平箔と波箔の幅方向の長さ1インチあたりのピーク数PPIで100以上の表面形状より成る請求の範囲3記載のメタルハニカム体。

5. 前記平箔と波箔の表面状態が、前記表面粗さと該平箔と波箔の幅方向の長さ1インチあたりのピーク数PPIで100以上の表面形状より成る請求の範囲3記載のメタルハニカム体。

6. フェライト系の耐熱性高合金鋼からなる平箔と該平箔を波付け加工した波箔を交互に積層または一緒に巻き込み、前記平箔と波箔を接合してなるメタルハニカム体において、前記平箔と波箔の接

触部の幅が前記平箔と波箔の厚さの 5 倍以上であること；及び前記平箔と波箔の接合部が固相拡散接合されていること；

以上からなる排ガス浄化触媒用メタルハニカム体。

7. 前記平箔と波箔の表面粗さが、これら金属箔の幅方向の平均粗さ R_{ac} で $0.001 \sim 0.3 \mu m$ の範囲にある請求の範囲 6 記載のメタルハニカム体。

8. 前記平箔と波箔の表面形状が、これら金属箔の幅方向の長さ 1 インチあたりのピーク数 PPI で 100 以上である請求の範囲 6 記載のメタルハニカム体。

9. フェライト系の耐熱性高合金鋼からなる平箔と該平箔を波付け加工した波箔を交互に積層または一緒に巻き込み、前記平箔と波箔を接合してなるメタルハニカム体において、前記メタルハニカム体の中心軸から半径の $1/2$ 以上離れ、かつ外周より内側の位置に、少なくとも 1 箇所、ガス出側となる一端を起点とし、該起点から前記メタルハニカム体の中心軸方向の全長の $9/20 \sim 9/10$ の範囲の長さだけ前記メタルハニカム体内に位置した点を終点として、全周にわたって少なくとも 1 周分、前記平箔と波箔の接触部が接合されていない非接合部が形成され、前記平箔と波箔の他の接触部が固相拡散接合されていることからなる排ガス浄化触媒用メタルハニカム体。

10. 前記メタルハニカム体の中心軸から $1/2$ 以上離れ、かつ外周より内側に、少なくとも 1 箇所、ガス出側となる一端から前記メタルハニカム体の軸方向の全長の $1/10$ 未満の長さだけ前記メタルハニカム体内に位置した点を起点とし、ガス出側となる一端から前記メタルハニカム体の軸方向の全長の $9/20 \sim 9/10$ の範囲の長さだけ前記メタルハニカム体内に位置した点を終点として、全周にわたって少なくとも 1 周分、前記平箔と波箔の接触部が接合されてい

い非接合部が形成される請求の範囲9記載のメタルハニカム体。

11. 前記メタルハニカム体の外周と該メタルハニカム体が挿入される外筒との間に、ガス入側となる一端から前記メタルハニカム体の全長の $1/3$ 以上の長さだけガス出側となる他端に向って位置する点を起点とし、該起点から前記ガス出側となる他端に向って前記メタルハニカム体の中心軸方向の全長の $1/2$ 以下の長さを終点とする範囲にわたって接合部が形成される請求の範囲9または10記載のメタルハニカム体。

12. 前記メタルハニカム体の外周に、平箔または波箔を1周以上更に巻き付けてシェルを形成し、前記外周とシェルおよびシェル同士を接合する請求の範囲9または10記載のメタルハニカム体。

13. 前記シェルが、前記メタルハニカム体を形成する平箔または波箔がシェルの形成分だけ長尺にされた金属箔である請求の範囲12記載のメタルハニカム体。

14. 前記シェルが、前記メタルハニカム体を形成する金属箔と別の平箔または波箔である請求の範囲12記載のメタルハニカム体。

15. 前記シェルの厚さが $100 \sim 500 \mu\text{m}$ である請求の範囲12記載のメタルハニカム体。

16. 前記メタルハニカム体の外周とシェルおよびシェル同士が固相拡散接合されている請求の範囲12記載のメタルハニカム体。

17. 前記シェルを外周に有するメタルハニカム体の外周と該メタルハニカム体が挿入される外筒との間に間隙を有する請求の範囲12記載のメタルハニカム体。

18. 前記シェルを外周に有するメタルハニカム体と該メタルハニカム体が挿入される外筒との間および前記シェルの外周の一部と前記外筒との間に間隙を有する請求の範囲12記載のメタルハニカム体。

。

19. Alを3～10重量%含有するフェライト系の耐熱性高合金鋼からなる平箔と該平箔を波付け加工した波箔を交互に積層または一緒に巻き込んでメタルハニカム体を製造する方法において、前記平箔と波箔の内の少なくとも一方の箔の厚さが40 μ m未満である金属箔を用いて前記メタルハニカム体を形成すること；および該メタルハニカム体を処理温度1100～1250℃、処理時間30～90分および処理温度到達時の真空度 $3 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-5}$ Torrの処理条件で熱処理して、前記金属箔同士の接触部を固相拡散接合すること；

以上よりなる排ガス浄化触媒用メタルハニカム体の製造方法。

20. フェライト系の耐熱性高合金鋼からなる平箔と該平箔を波付け加工した波箔を交互に積層または一緒に巻き込んでメタルハニカム体を製造する方法において、前記平箔および波箔の表面状態が前記金属箔の幅方向の平均粗さRacで0.001～0.3 μ mの範囲の表面粗さ、または前記金属箔の幅方向の長さ1インチあたりのピーク数PPIで100以上の表面形状、あるいは前記表面粗さおよび表面形状、のいずれかからなる金属箔を用いてメタルハニカム体を形成すること；および得られたメタルハニカム体を処理温度1100～1250℃、処理時間30～90分および処理温度到達時の真空度 $3 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-5}$ Torrの処理条件で熱処理して前記金属箔同士の接触部を固相拡散接合すること；以上からなる排ガス浄化触媒用メタルハニカム体の製造方法。

21. フェライト系の耐熱性高合金鋼からなる帯状の平箔と該平箔を波付け加工した波箔を交互に積層しまたは一緒に巻き込んでメタルハニカム体を製造する方法において、前記帯状の平箔に、単位平箔幅あたり0.2～1.5kgf/cmのバックテンションを付加しつつ巻回してメタルハニカム体を形成し、前記平箔と波箔の接触部の幅を前記平箔および波箔の厚さの5倍以上にすること；および得られたメ

タルハニカム体を処理温度1100～1250℃、処理時間30～90分および処理温度到達真空度 $3 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-5}$ Torrの処理条件で熱処理して前記金属箔の同士の接触部を固相拡散接合すること；以上からなる排ガス浄化触媒用メタルハニカム体の製造方法。

22. 前記固相拡散接合を、前記平箔の箔幅方向の平均粗さ R_{ac} (μm) に応じて真空熱処理温度 T (℃) が、

$$10^4 / (T + 273) \leq -0.43 \log R_{ac} + 6.43$$

の関係式を満足する範囲で行う請求の範囲21記載のメタルハニカム体の製造方法。

23. フェライト系の耐熱性高合金鋼からなる平箔と該平箔を波付け加工した波箔を交互に積層または一緒に巻き込んでメタルハニカム体を製造する方法において、

前記メタルハニカム体の中心軸から半径の $1/2$ 以上離れ、かつ外周より内側の位置に、少なくとも1箇所、ガス出側となる一端を起点とし、該起点から前記メタルハニカム体の中心軸方向の全長の $9/20 \sim 9/10$ の範囲の長さだけ前記メタルハニカム体内に位置した点を終点として、全周にわたって少なくとも1周分、の範囲に相当する位置に拡散防止剤を供給しつつ巻回してメタルハニカム体を形成すること；および得られたメタルハニカム体を処理温度1100～1250℃、処理時間30～90分および処理温度到達真空度 $3 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-5}$ Torrの処理条件で熱処理して、前記金属箔同士の接触部を固相拡散接合すること；以上からなる排ガス浄化触媒用メタルハニカム体の製造方法。

24. 前記メタルハニカム体の中心軸から $1/2$ 以上離れ、かつ外周より内側に、少なくとも1箇所、ガス出側となる一端から前記メタルハニカム体の軸方向の全長の $1/10$ 未満の長さだけ前記メタルハニカム体内に位置した点を起点とし、ガス出側となる一端から前

記メタルハニカム体の軸方向の全長の $9/20 \sim 9/10$ の範囲の長さだけ前記メタルハニカム体内に位置した点を終点として、全周にわたって少なくとも1周分に相当する位置に拡散防止剤を供給する請求の範囲23記載のメタルハニカム体の製造方法。

25. 前記メタルハニカム体を形成するに際し、該メタルハニカム体を形成したのち、更に、該メタルハニカム体の外周に、該メタルハニカム体を形成する平箔または波箔を1周以上巻き付けてシェルを形成し、而る後固相拡散接合を行う請求の範囲23または24記載のメタルハニカム体の製造方法。

26. 前記シェルが前記メタルハニカム体を形成する金属箔と別の平箔または波箔である請求の範囲25記載のメタルハニカム体の製造方法。

27. 前記メタルハニカム体を形成するに際し、該メタルハニカム体の外周に設けられたシェルの外周面にロウ材を付着させ、かつシェルの設けられていない前記メタルハニカム体の外周面に拡散防止剤を付着させたのちに前記メタルハニカム体を外筒に組込み、熱処理を施す請求の範囲23記載のメタルハニカム体の製造方法。

28. 前記シェルの外周面の一部にロウ材を付着させ、該外周面の残りの部分に拡散防止剤を付着させる請求の範囲27記載のメタルハニカム体の製造方法。

29. 前記固相拡散接合を前記金属箔の箔厚 ($t \mu m$) に応じて下記式の温度範囲 ($T^{\circ}C$) で真空熱処理を行う請求の範囲25記載のメタルハニカム体の製造方法。

$$1100 \leq T \leq 1.7 \times t + 1165$$

Fig.1

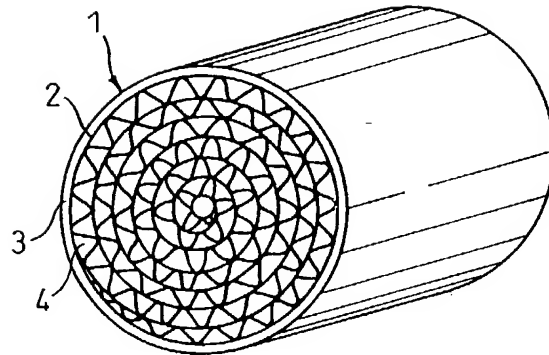


Fig.2

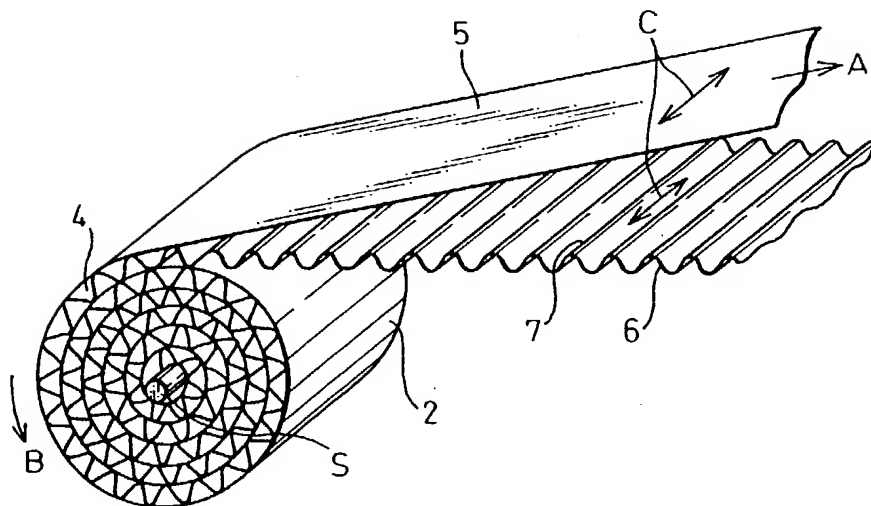


Fig.3

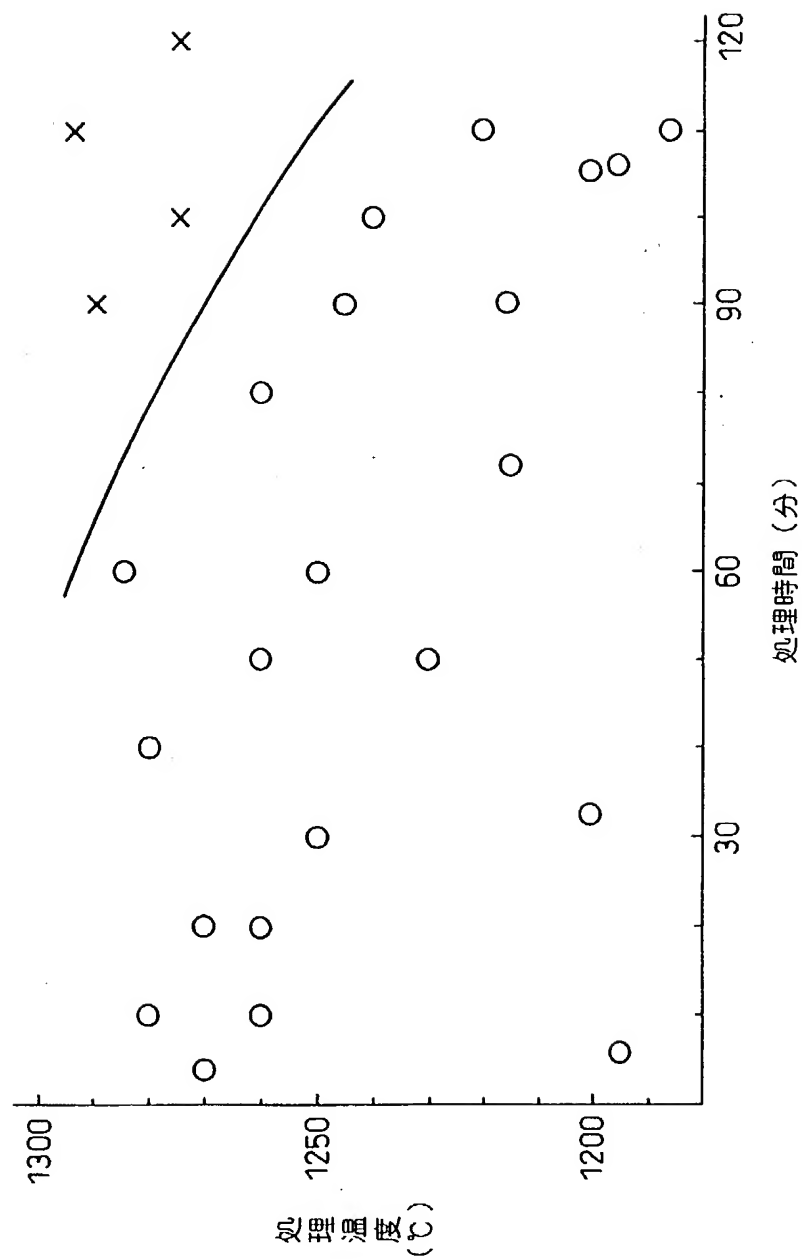


Fig.4

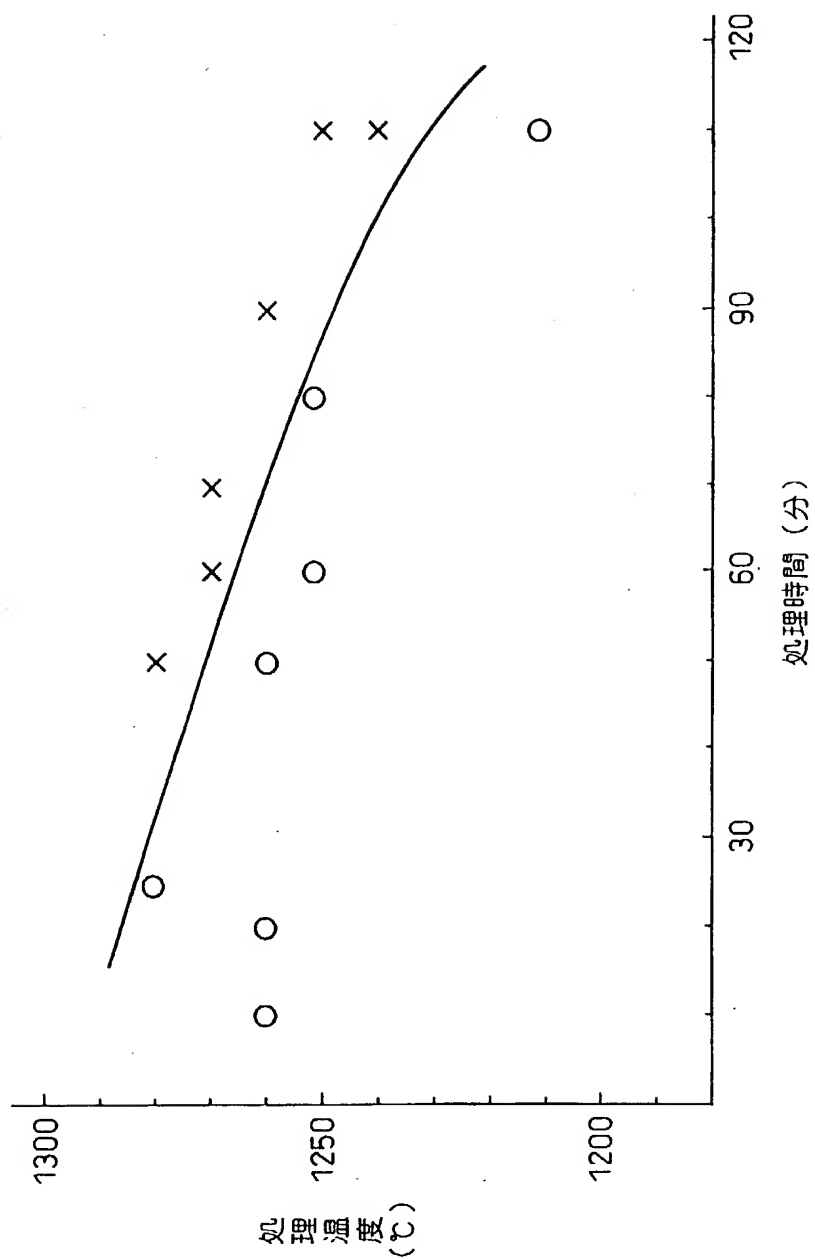


Fig.5

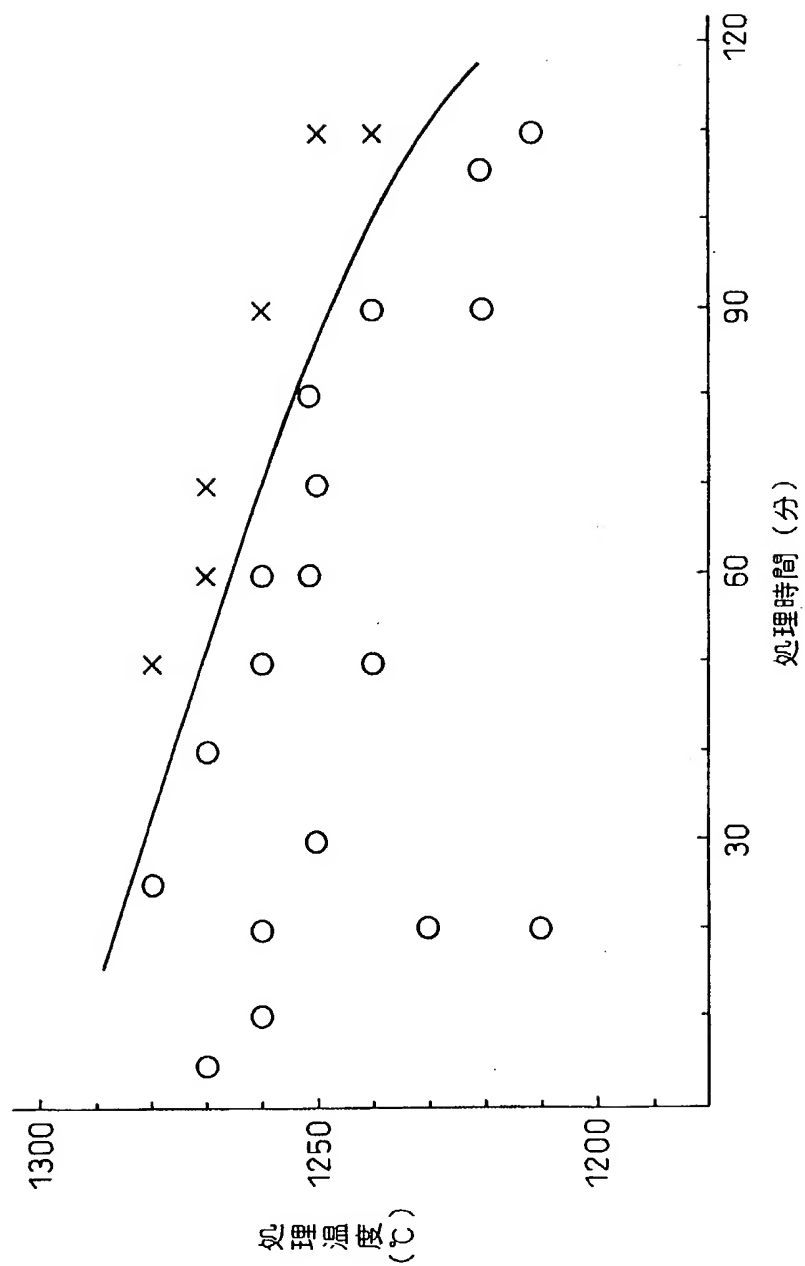


Fig.6

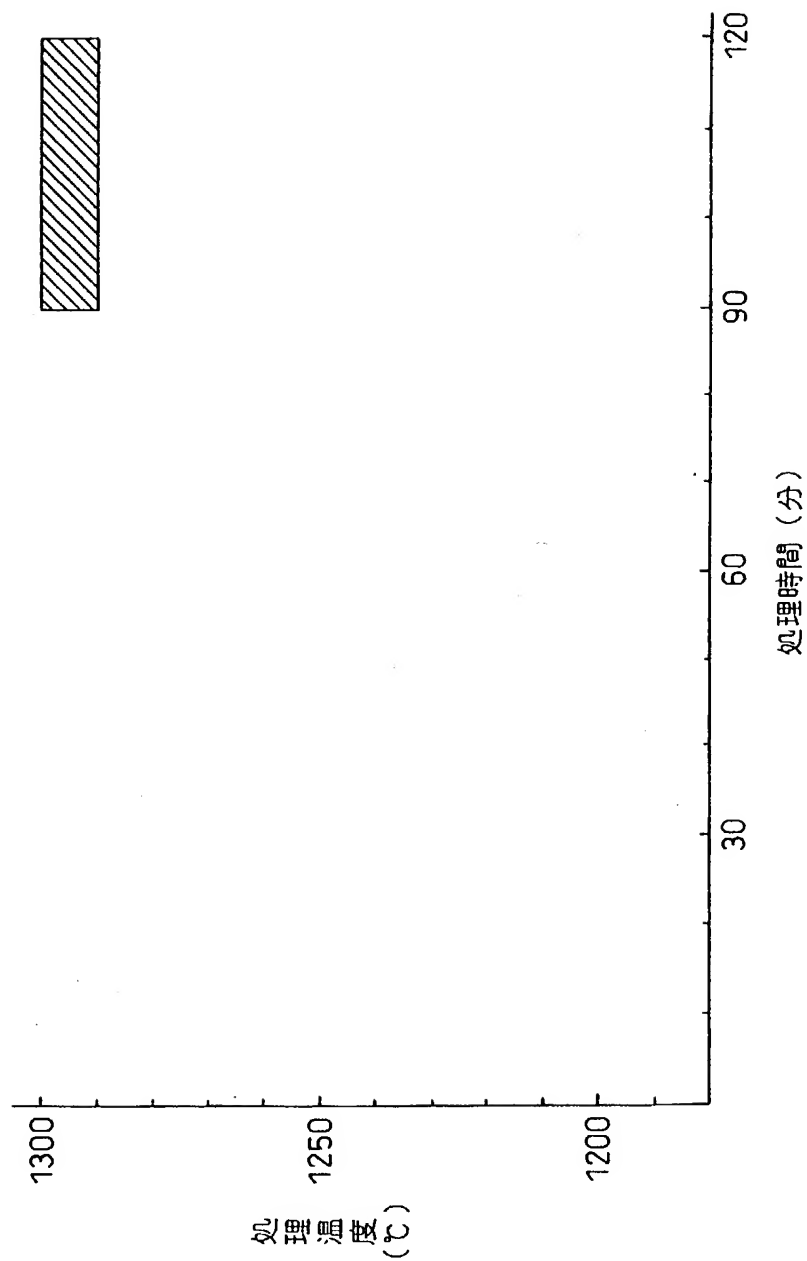


Fig.7

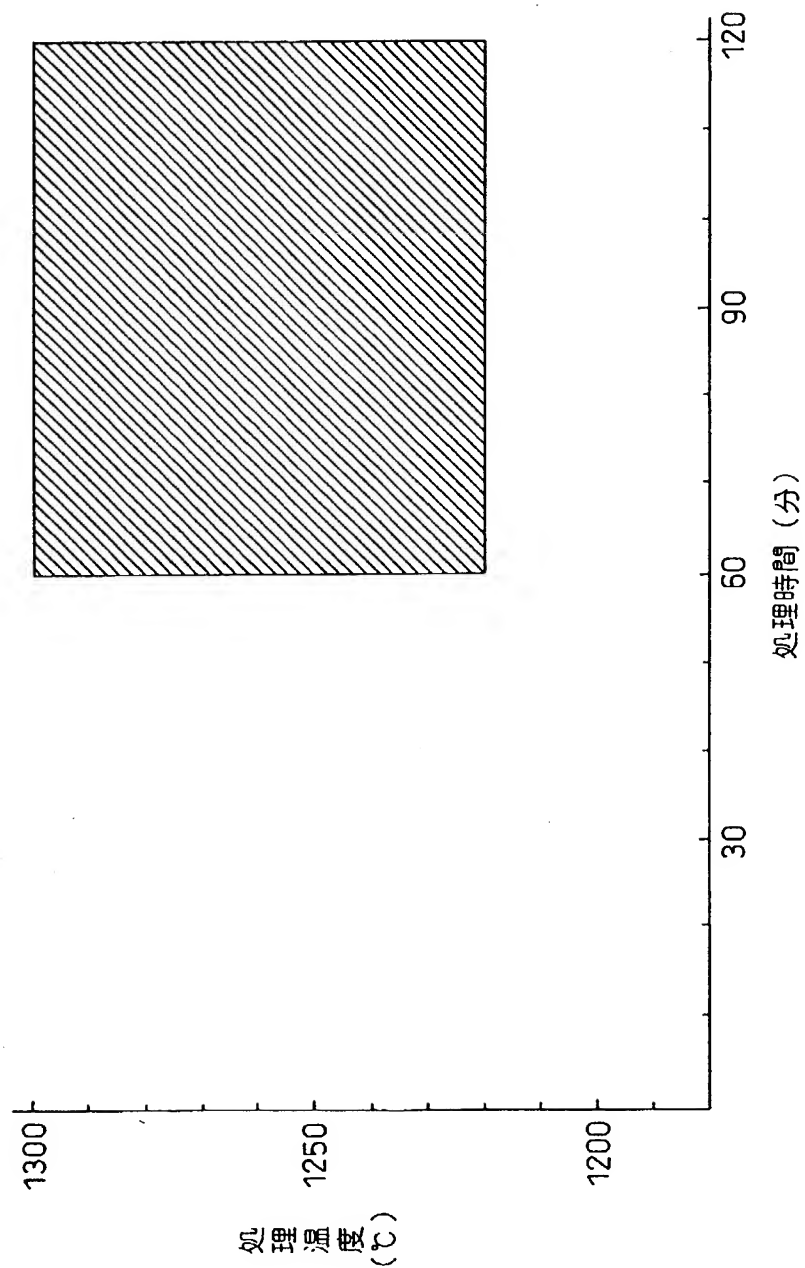


Fig.8

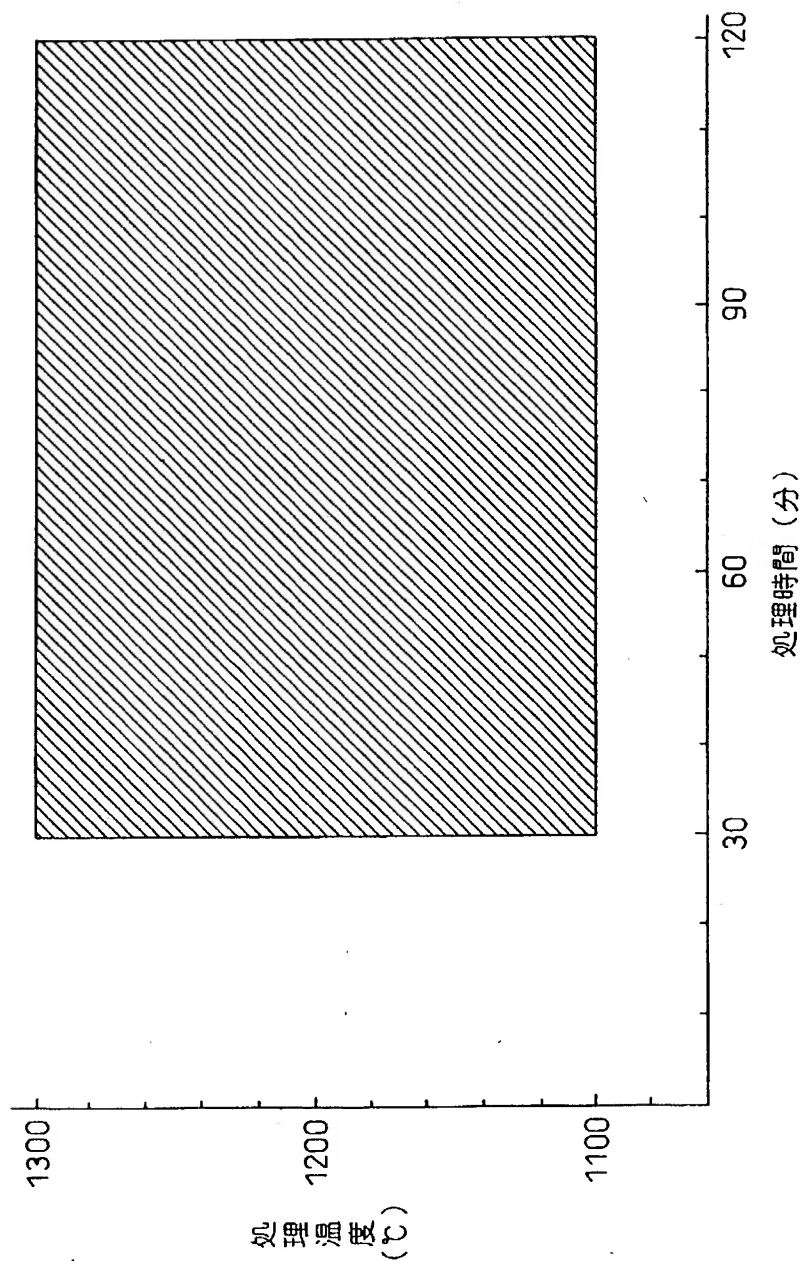


Fig.9

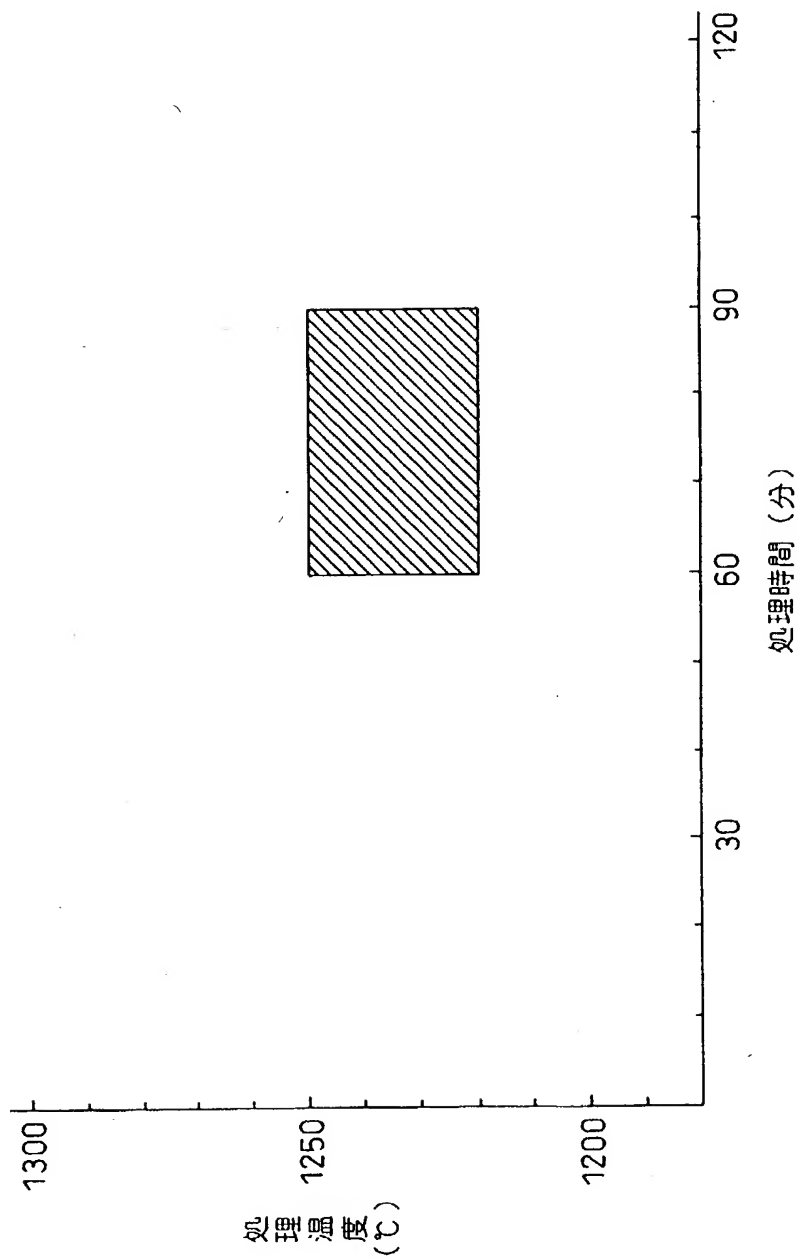


Fig.10

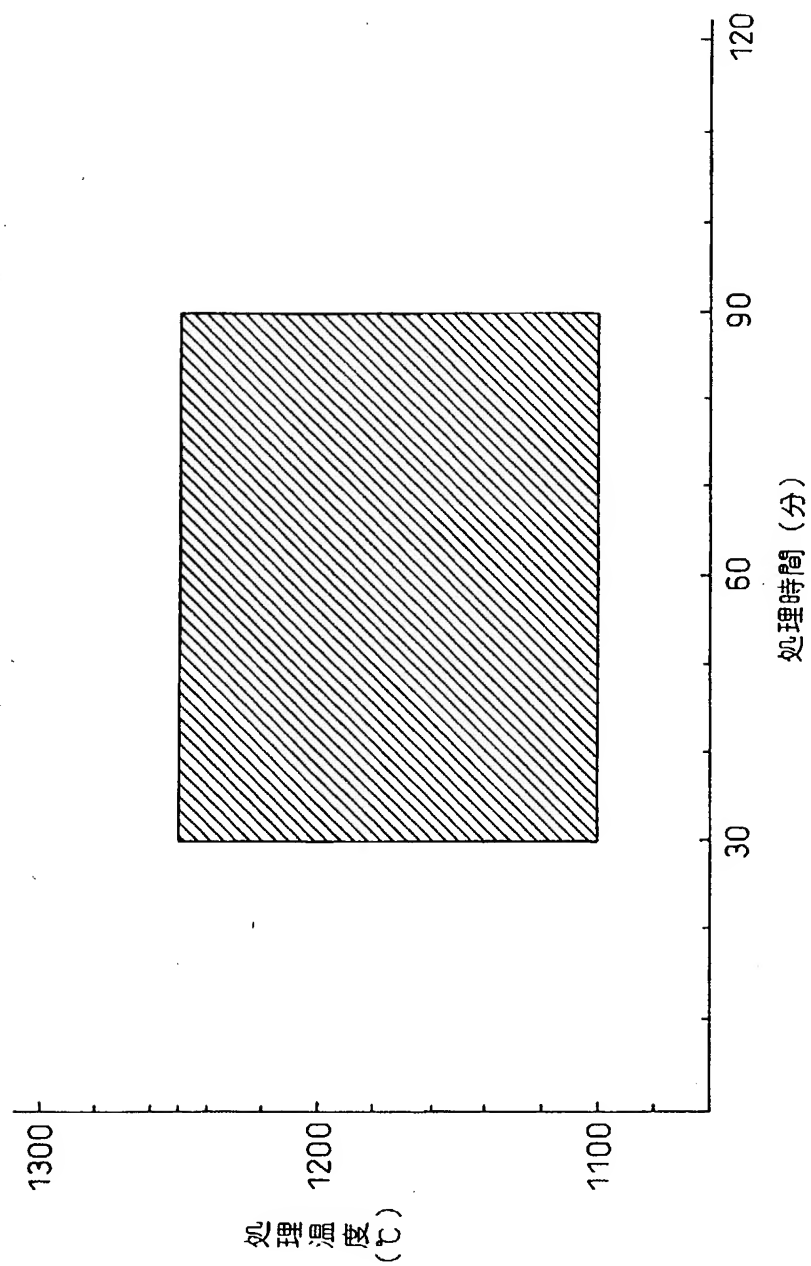


Fig.11(a)

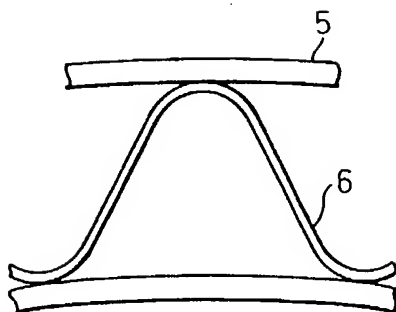


Fig.11(b)

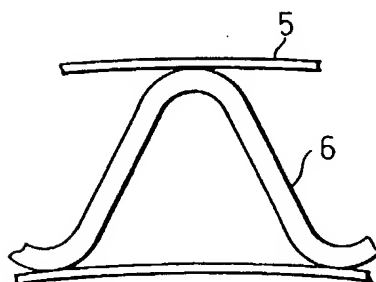


Fig.11(c)

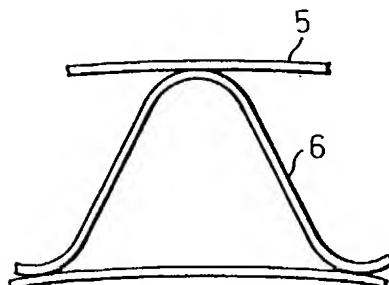


Fig.12(a)

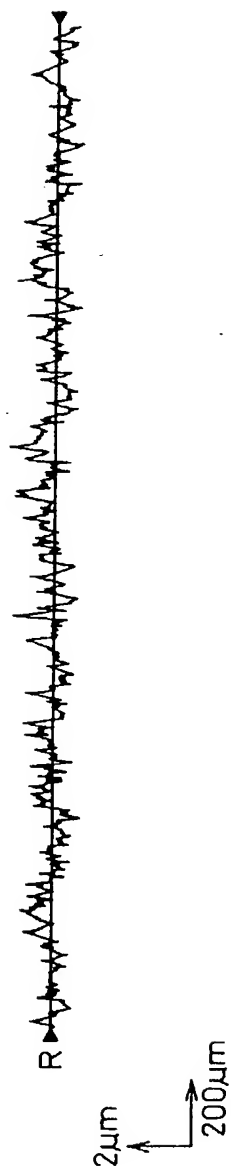


Fig.12(b)

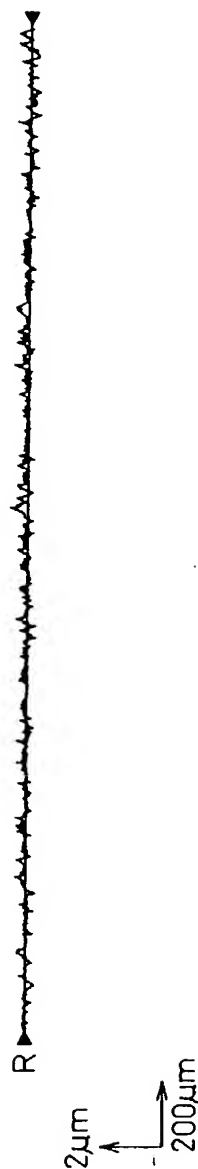


Fig.13

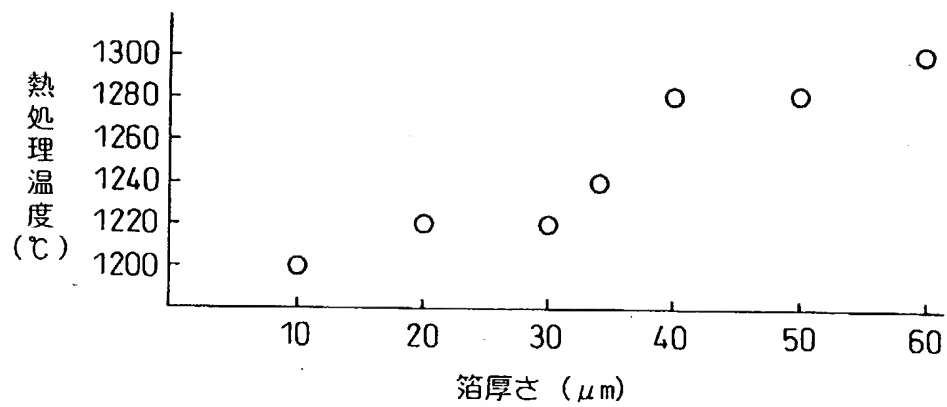


Fig.14

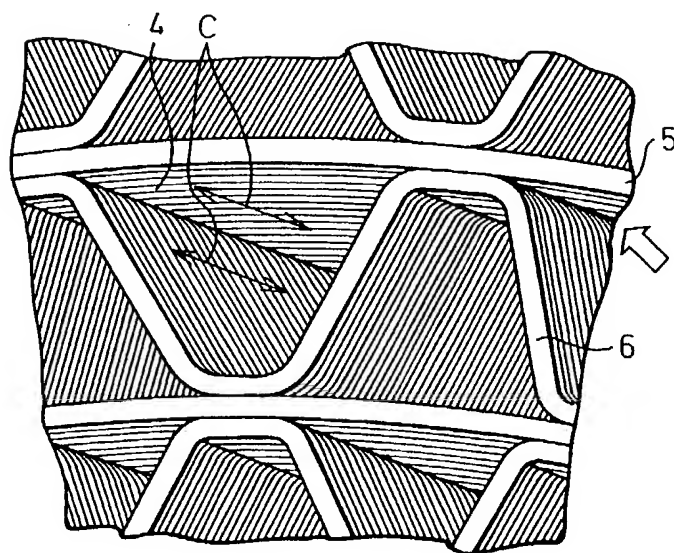


Fig.15(a)

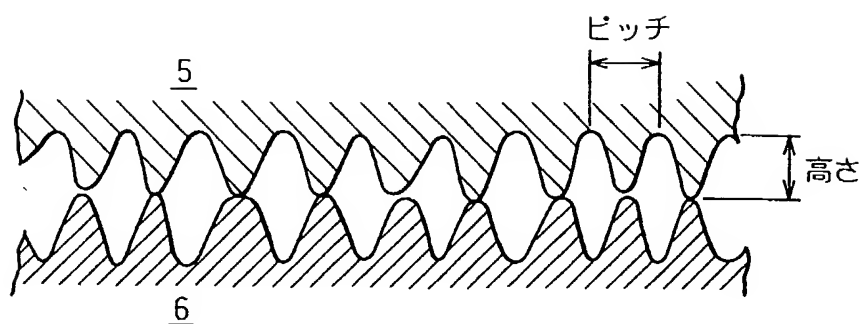


Fig.15(b)

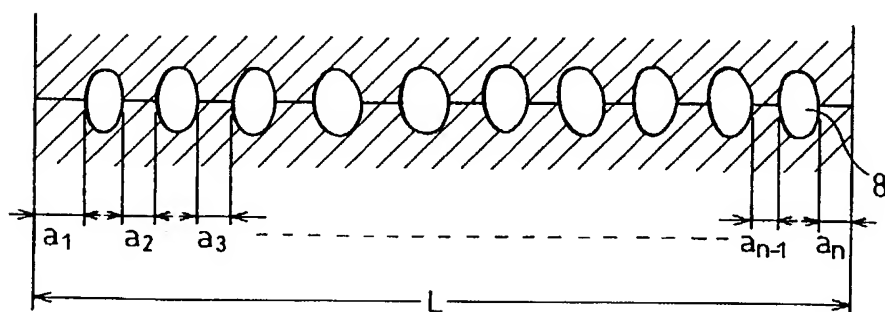


Fig.16

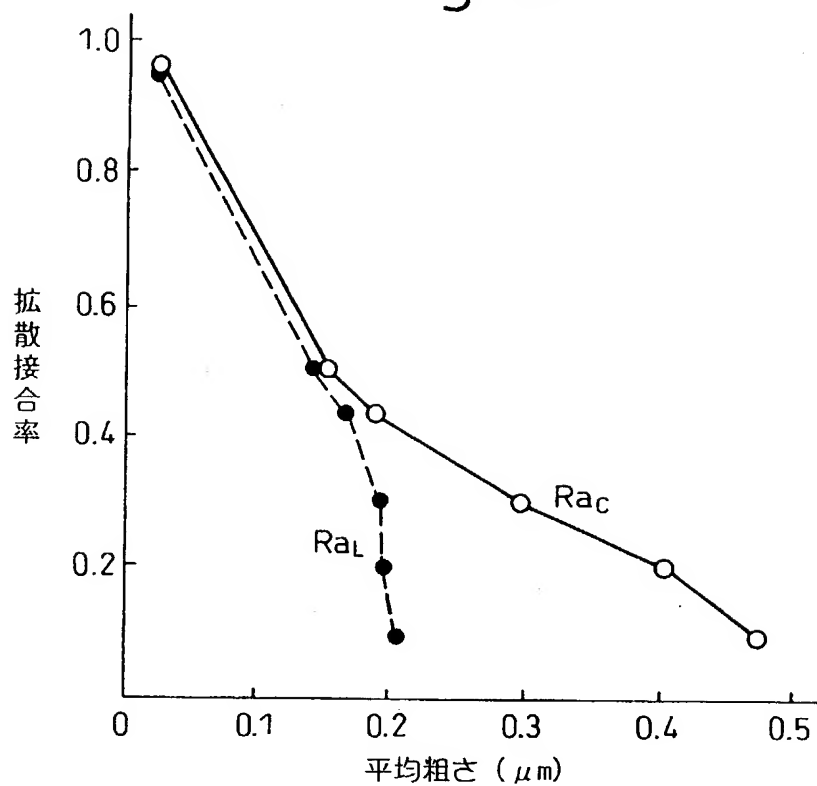


Fig.17

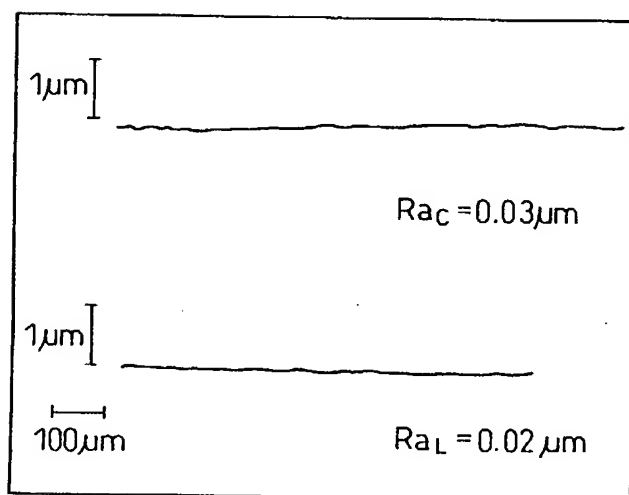


Fig.18

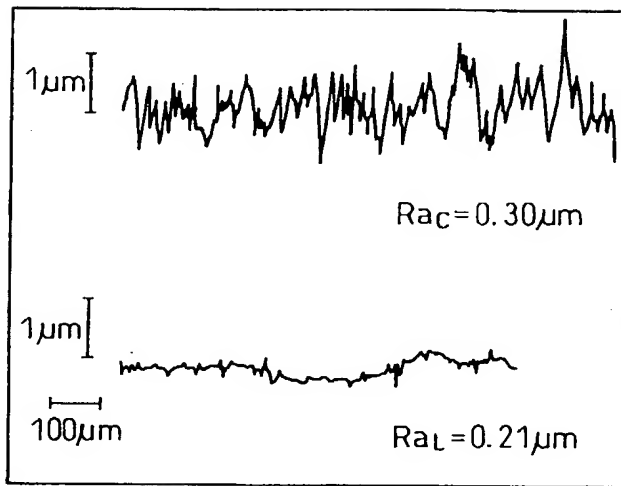


Fig.19

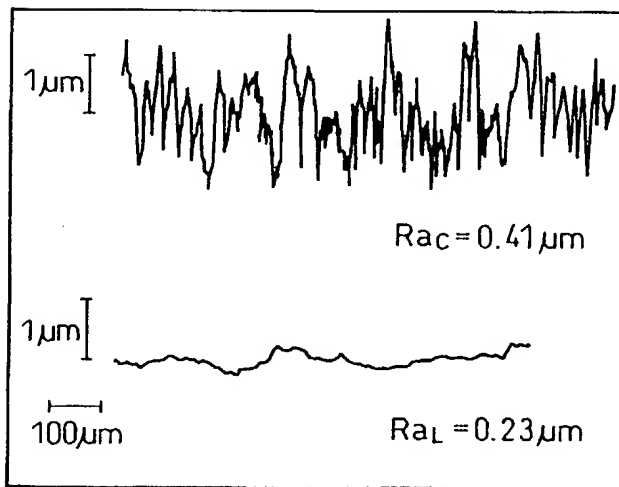


Fig.20

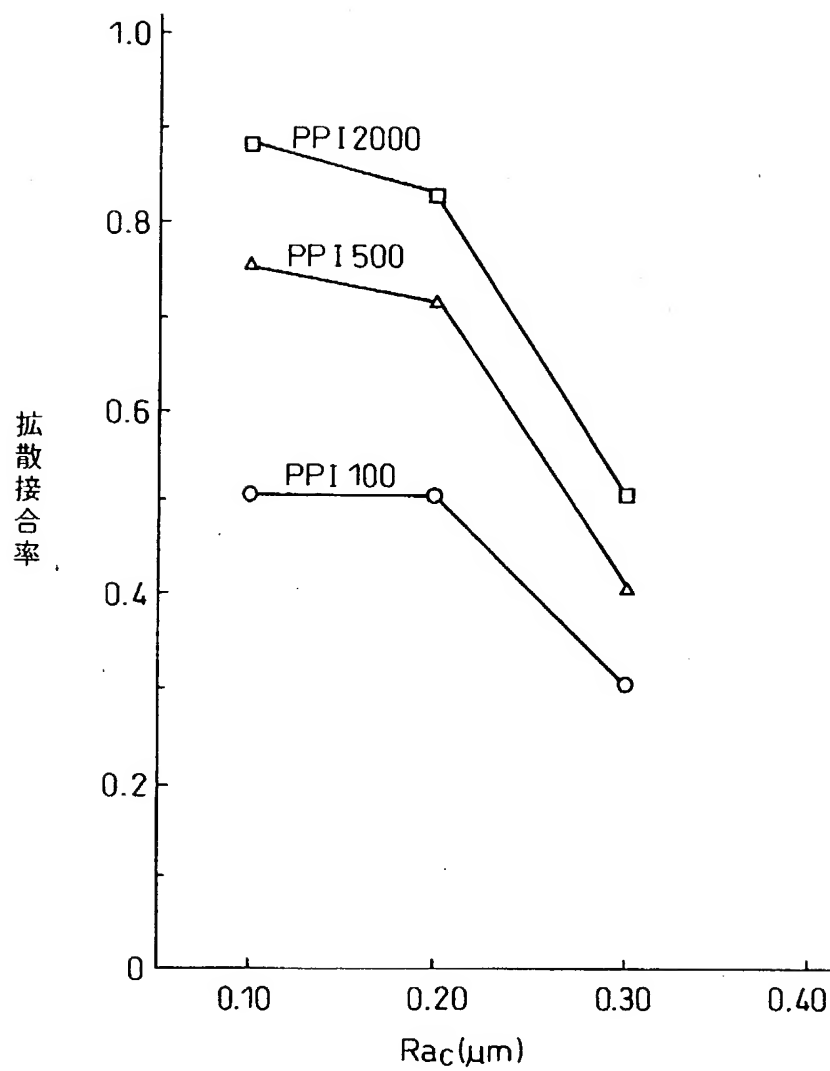


Fig.21

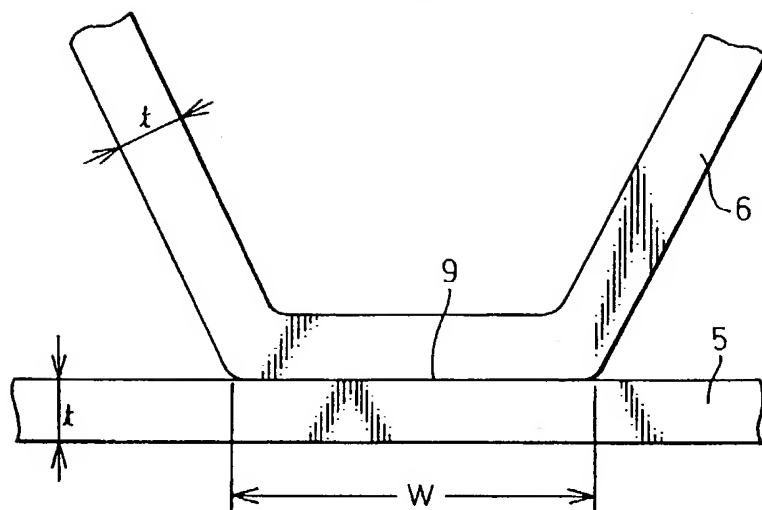


Fig.22(a)

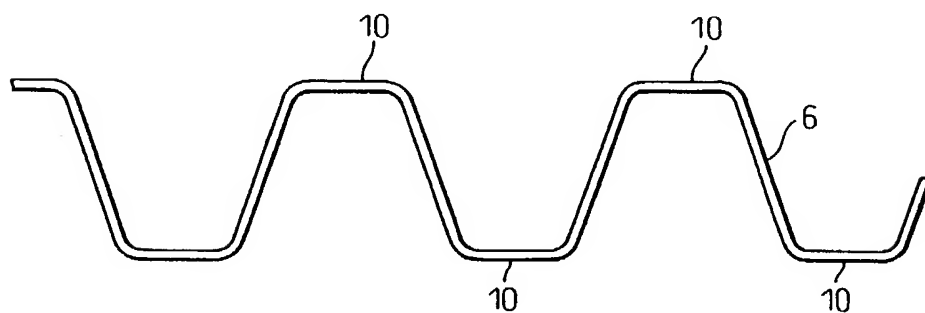


Fig.22(b)

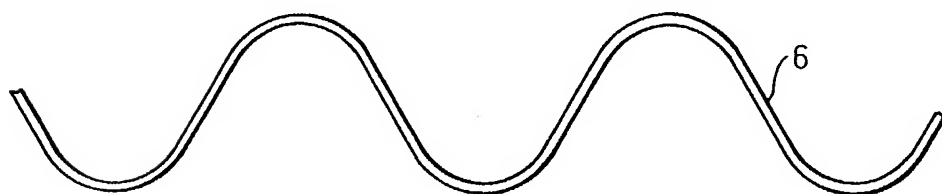


Fig.23

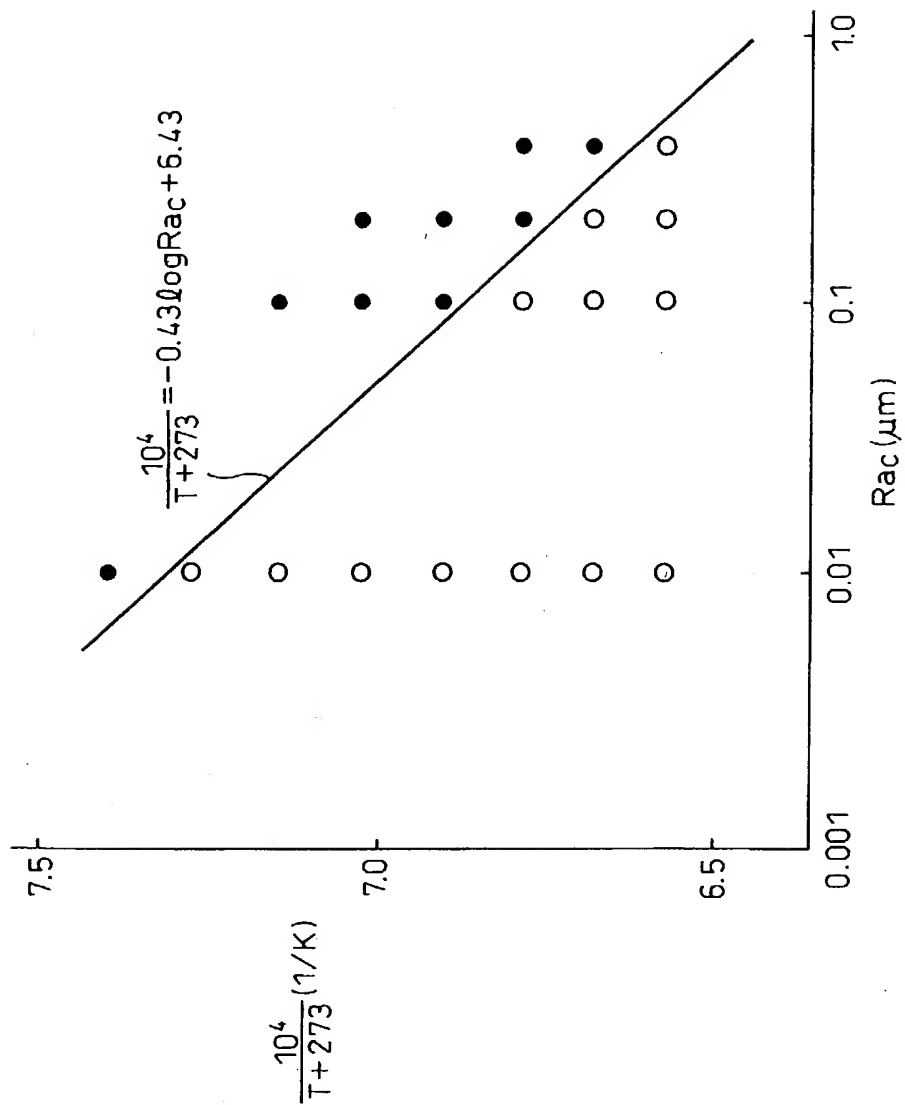


Fig. 24

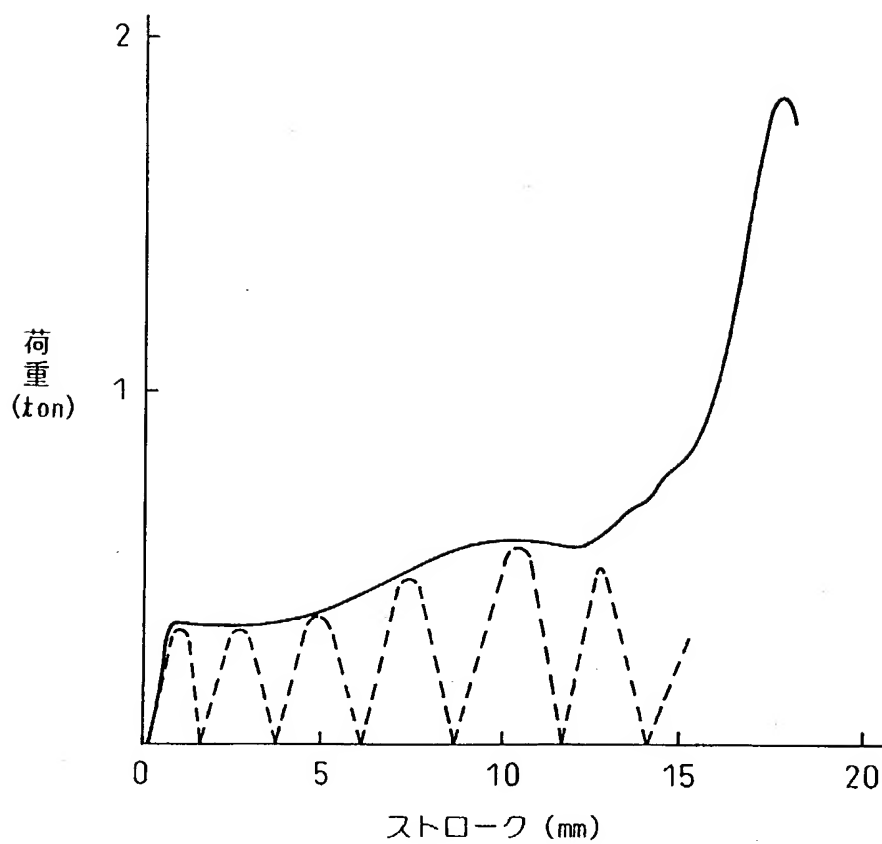


Fig.25

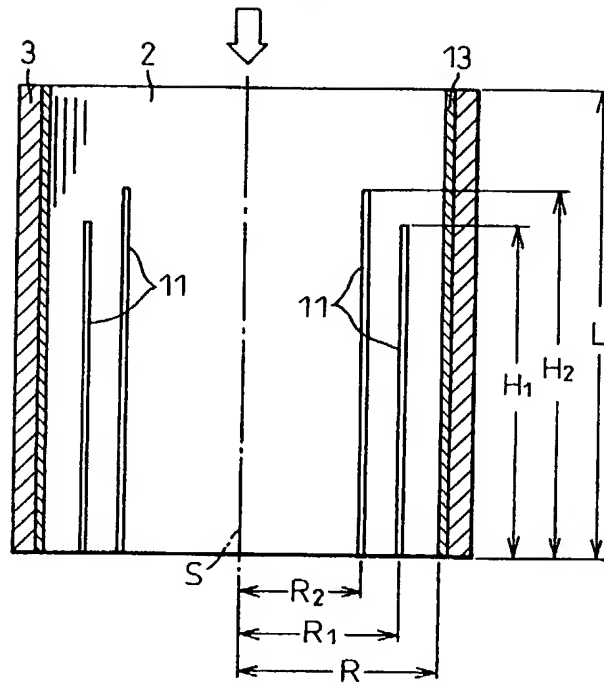


Fig.26

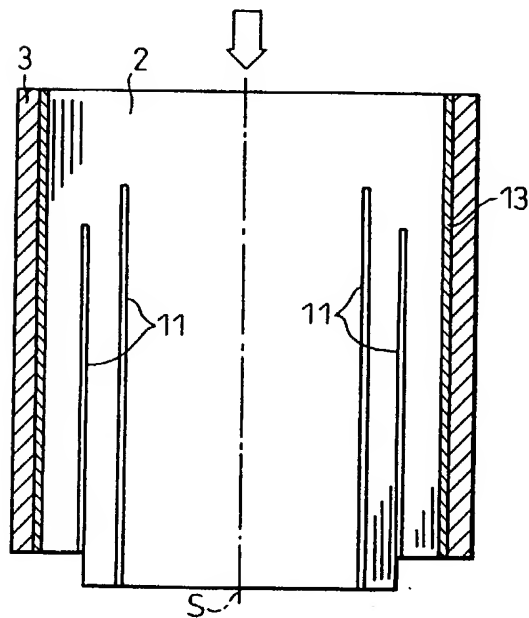


Fig.27

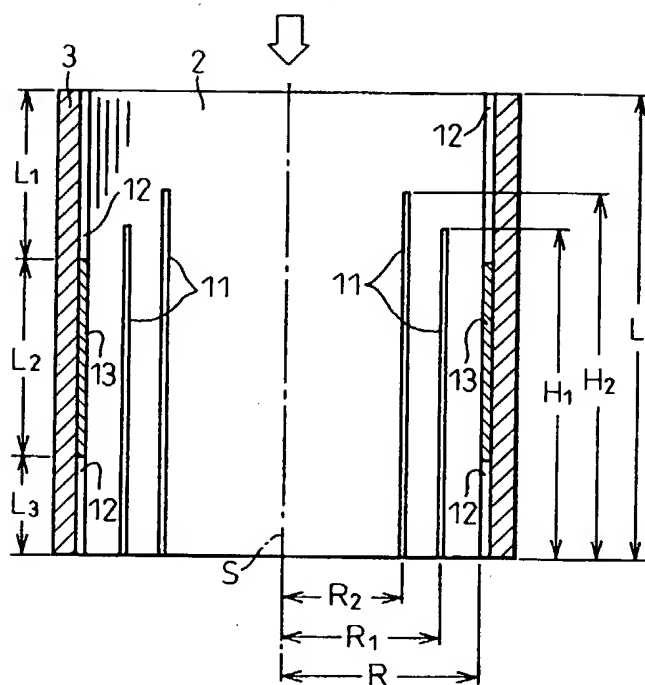


Fig.28

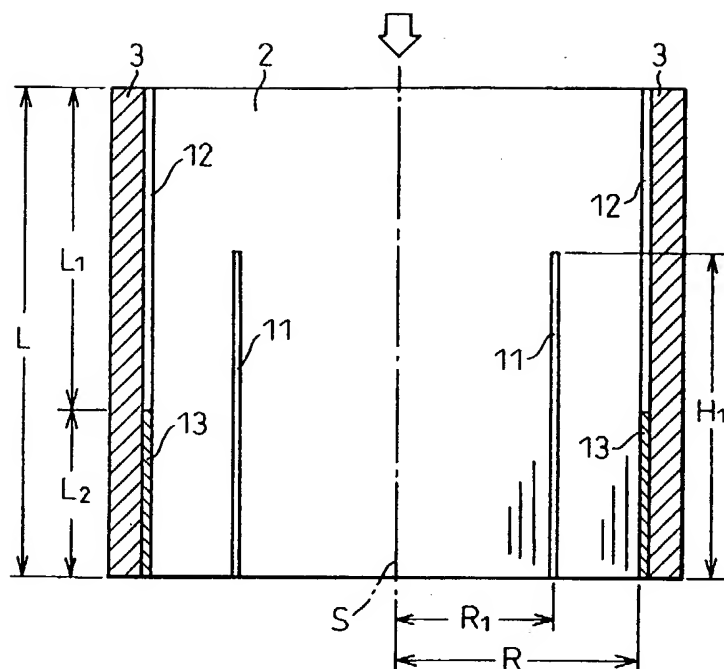


Fig.29

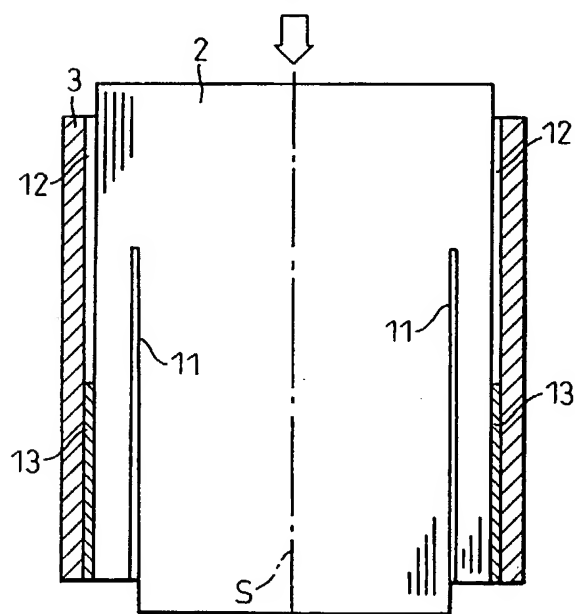


Fig.30

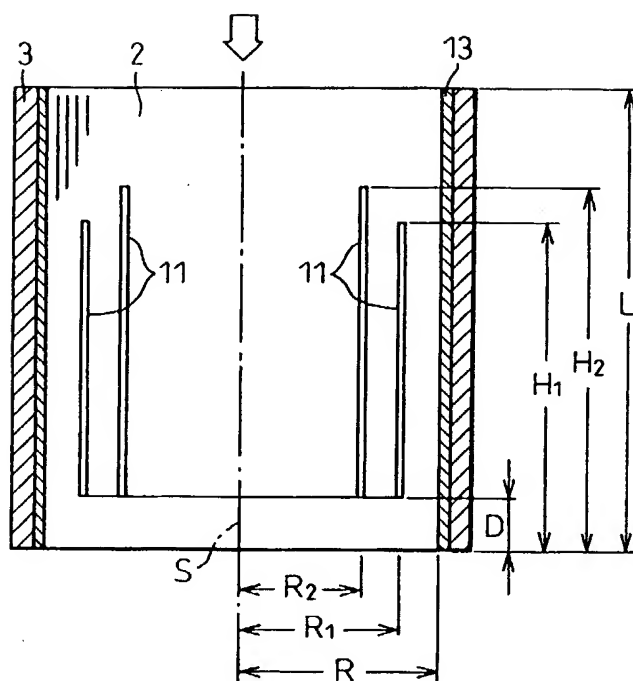


Fig.31

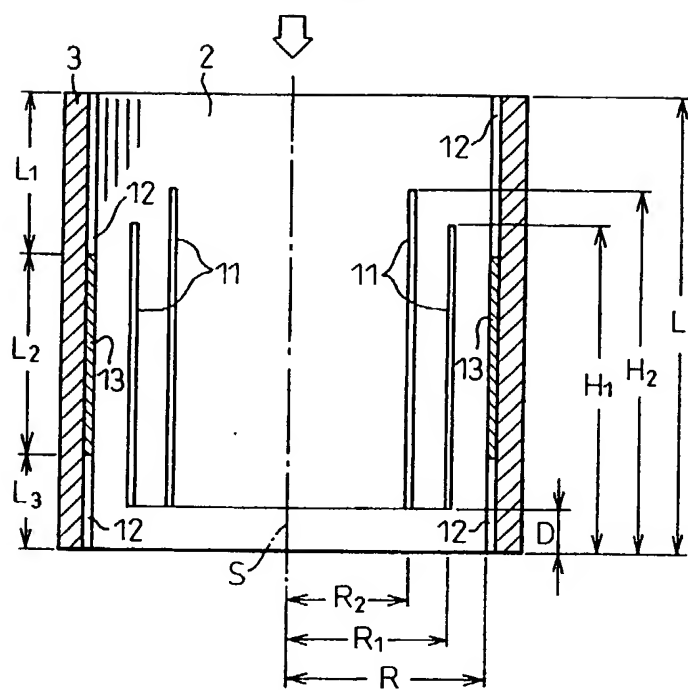


Fig.32

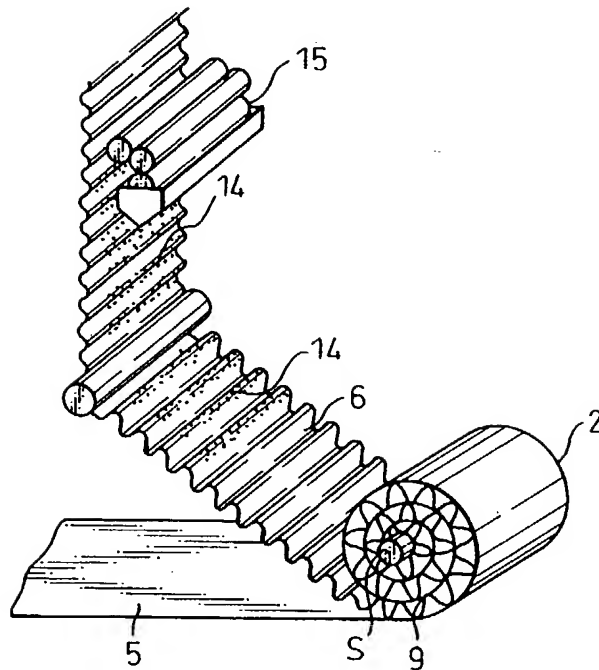


Fig.33

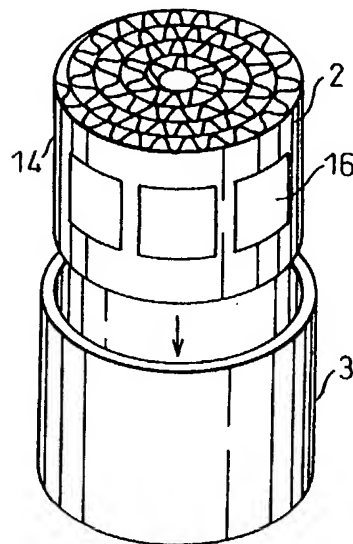


Fig.34

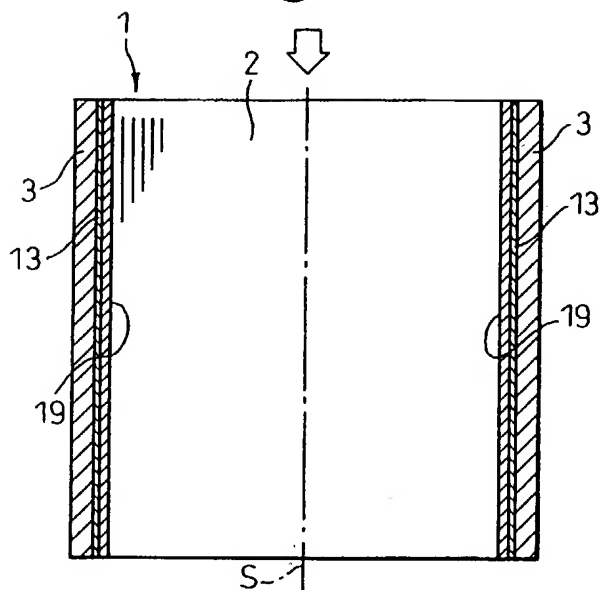


Fig.35

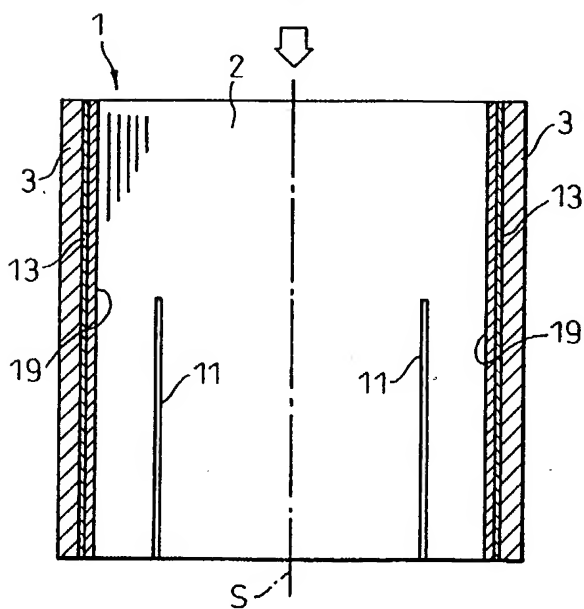


Fig.36

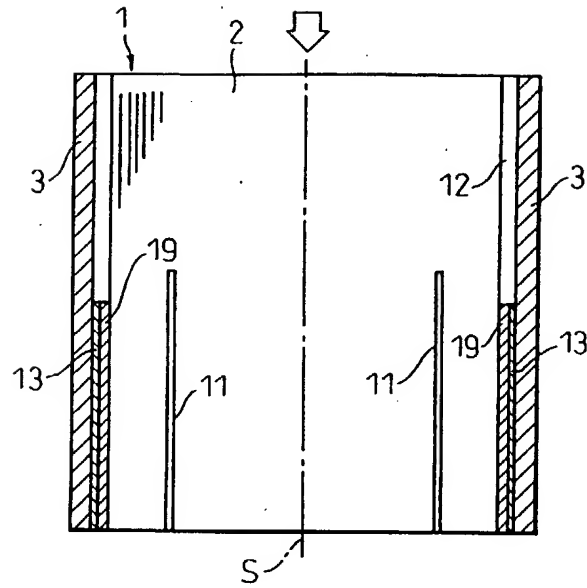


Fig.37

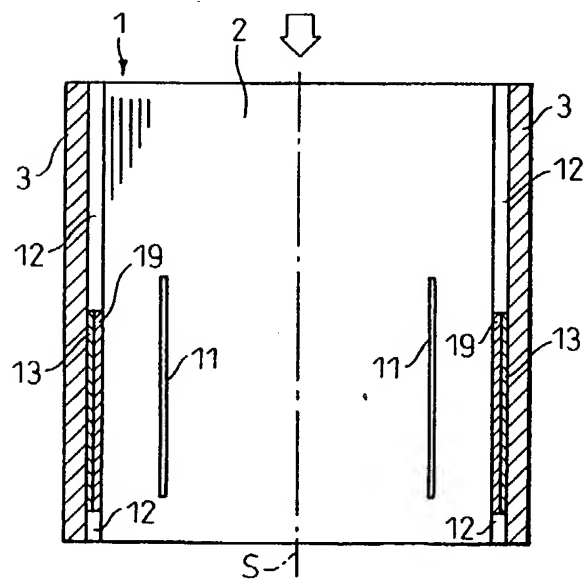


Fig.38

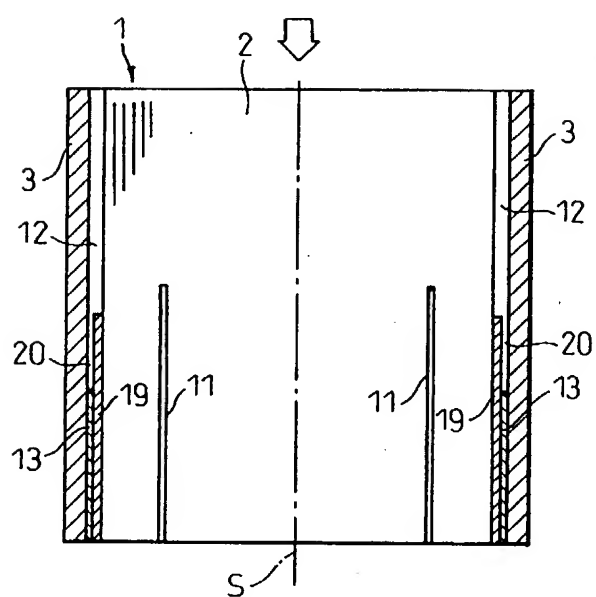


Fig.40

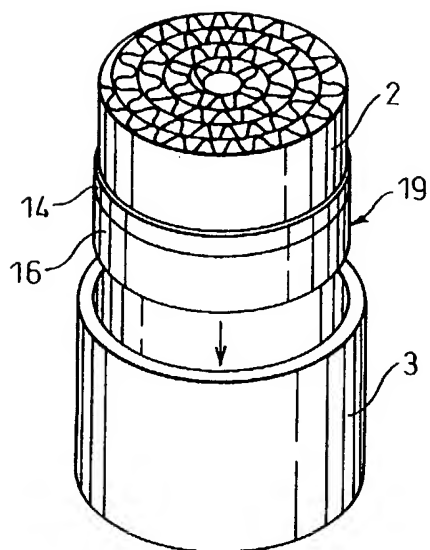


Fig.41

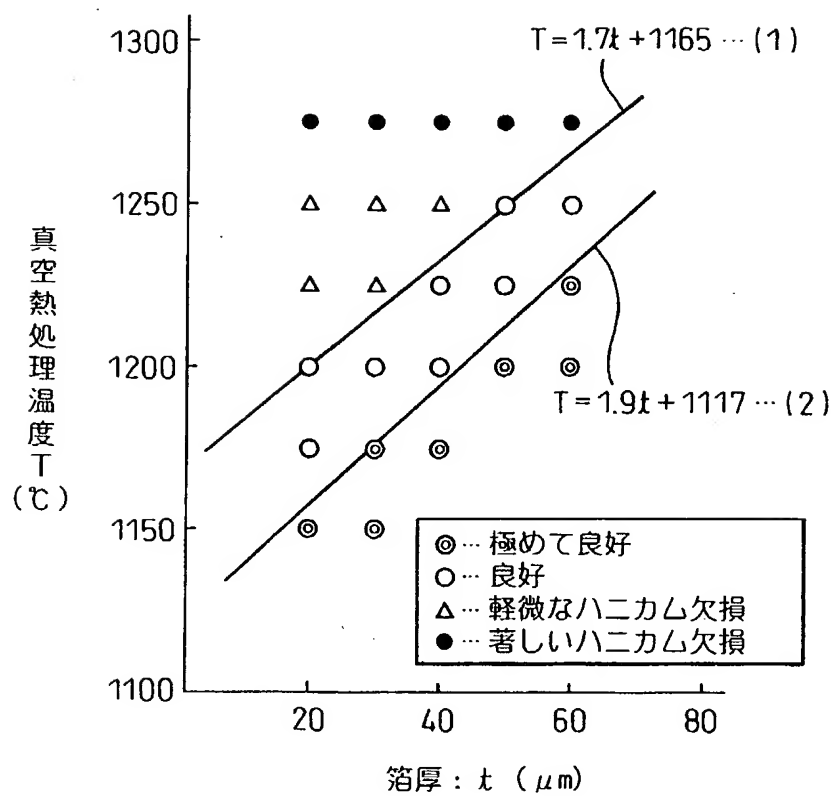


Fig.42

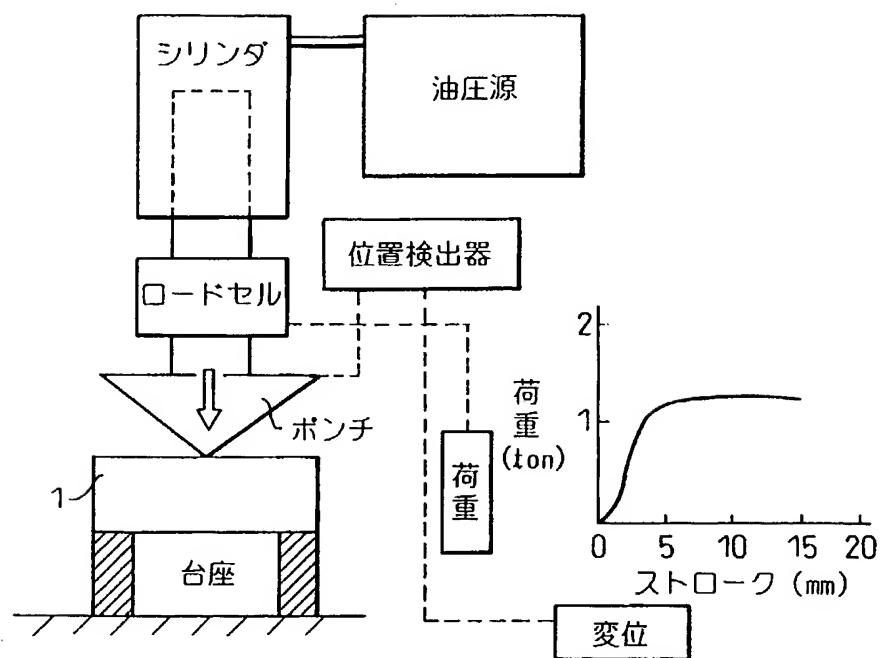


Fig.43(a)

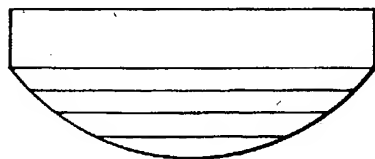


Fig.43(b)

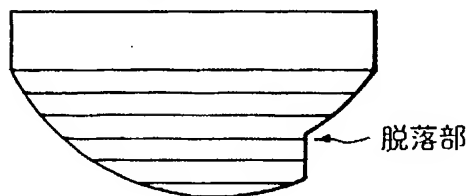


Fig.44

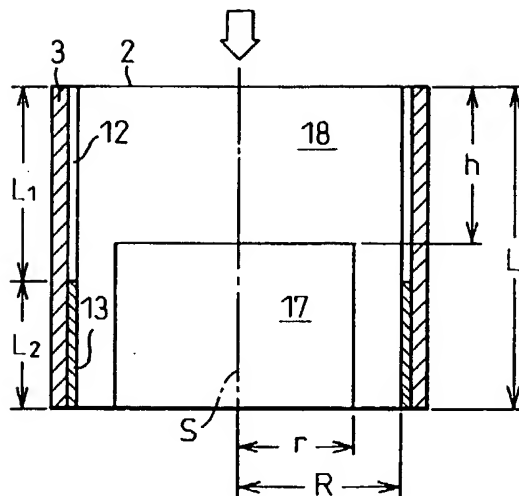


Fig.45

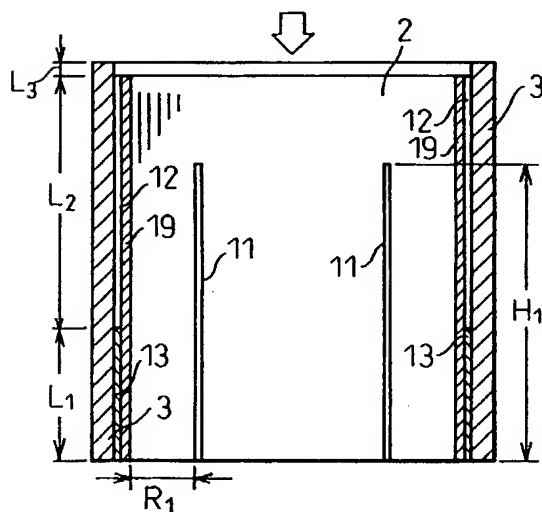


Fig.46

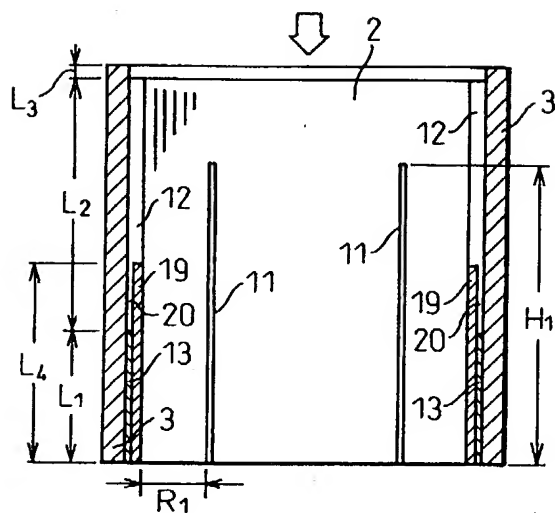
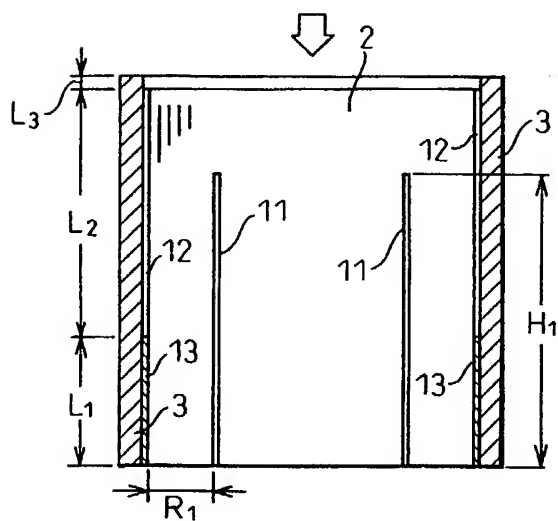


Fig.47



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/02842

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl.⁶ B01J35/04, B32B3/12, B21D47/00, B23K20/14, B23K20/18, B23K101:20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl.⁶ B01J35/04, B32B3/12, B21D47/00, B23K20/14, B23K20/18, B23K101:20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | |
|----------------------------|-------------|-----------------------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1926 - 1996 | Jitsuyo Shinan Keisai |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971 - 1997 | Koho |
| Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994 - 1997 | 1996 - 1997 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-------------------------------|
| PX | JP, 9-215932, A (Nippon Steel Corp.), August 19, 1997 (19. 08. 97), Claim; page 3, column 4, lines 9 to 35; page 4, column 6, lines 5 to 28; page 4, column 6, line 43 to page 5, column 7, line 38; Fig. 11 (Family: none) | 1-3, 6, 19-21 |
| X Y | JP, 8-22380, B2 (Toyota Motor Corp.), March 6, 1996 (06. 03. 96), Page 3, column 5, line 42 to column 6, line 6, column 6, lines 24 to 29; page 4, column 7, lines 22 to 24 (Family: none) | 3, 6, 7, 20 21 |
| Y | JP, 9-99218, A (Nippon Steel Corp.), April 15, 1997 (15. 04. 97), Claim; page 11, column 19, lines 14 to 21 (Family: none) | 3, 6, 7, 20, 21, 23, 24 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
November 11, 1997 (11. 11. 97)Date of mailing of the international search report
November 26, 1997 (26. 11. 97)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office
Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/02842

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X | JP, 2521839, Y2 (Nippon Steel Corp.), | 9, 11 |
| Y | October 4, 1996 (04. 10. 96), Claim; page 2, column 4, line 50 to page 3, column 5, line 22; Fig. 1 (Family: none) | 10, 23, 24 |
| Y | JP, 8-108077, A (Nippon Steel Corp.), April 30, 1996 (30. 04. 96), Page 3, column 4, lines 18 to 20; page 4, column 6, line 50 to page 5, column 7, line 50; Fig. 3 (Family: none) | 10, 23, 24 |
| A | JP, 8-332394, A (Calsonic Corp.), December 17, 1996 (17. 12. 96) | 1 - 29 |
| A | JP, 9-76035, A (Nippon Steel Corp.), March 25, 1997 (25. 03. 97) | 1 - 29 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl^{*} B 01 J 35/04, B 32 B 3/12, B 21 D 47/00, B 23 K 20/14, B 23 K 20/18, B 23 K 101:20

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl^{*} B 01 J 35/04, B 32 B 3/12, B 21 D 47/00, B 23 K 20/14, B 23 K 20/18, B 23 K 101:20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996

日本国公開実用新案公報 1971-1997

日本国登録実用新案公報 1994-1997

日本国実用新案掲載公報 1996-1997

国際調査で使った電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|---------------------------|
| P X | JP. 9-215932, A(新日本製鐵株式会社)19. 8月. 1997(19. 08. 97)特許請求の範囲, 第3頁第4欄第9-35行, 第4頁第6欄第5-28行, 同頁同欄第43行-第5頁第7欄第38行, 第11図&ファミリーなし | 1-3, 6, 19-21 |
| X Y | JP. 8-22380, B2(トヨタ自動車株式会社)6. 3月. 1996(06. 03. 96)第3頁第5欄第42行-同頁第6欄第6行, 同頁第6欄第24-29行, 第4頁第7欄第22-24行&ファミリーなし | 3, 6, 7, 20 21 |
| Y | JP. 9-99218, A(新日本製鐵株式会社)15. 4月. 1997(15. 04. 97)特許請求の範囲, 第11頁第19欄第14-21行&ファミリーなし | 3, 6, 7, 20 21, 23, 24 |
| X Y | JP. 2521839, Y2(新日本製鐵株式会社)4. 10月. 1996(04. 10. 96)実用新案登録請求の範囲, 第2頁第4欄第50行-第3頁第5欄第22行, 第1図&ファミリーなし | 9, 11 10, 23, 24 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11. 11. 97

国際調査報告の発送日

26. 11. 97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中村 泰三

印

4 D

9.040

電話番号 03-3581-1101 内線 3422

| C (続き) 関連すると認められる文献 | | |
|---------------------|---|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| Y | JP, 8-108077, A(新日本製鐵株式会社)30. 4月. 1996(30. 04. 96)第3頁第4欄第18-20行, 第4頁第6欄第50行-第5頁第7欄第50行, 第3図&ファミリーなし | 1 0, 2 3, 2 4 |
| A | JP, 8-332394, A(カワネツ株式会社)17. 12月. 1996(17. 12. 96) | 1 - 2 9 |
| A | JP, 9-76035, A(新日本製鐵株式会社)25. 3月. 1997(25. 03. 97) | 1 - 2 9 |